N° d'ordre : 1004

THÈSE

Présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

VU THIEN HAN

Sujet : Contribution à l'étude de l'électrochimioluminescence des substances organiques en solution

Soutenue le 6 Nov. 1972 devant la commission d'Examen

Président : F. BERTEIN
Examinateurs : R. DAUDEL
Y. ANGEL

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

VU THIEN HAN

Sujet : Contribution à l'étude de l'électrochimioluminescence des substances organiques en solution

Soutenue le Octobre 1972 devant la commission d'Examen

Président : F. BERTEIN
Examinateurs : R. DAUDEL
Y. ANGEL

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

KÍNH TẶNG BỐ MẸ

ĐỂ TỎ LÒNG BIẾT ƠN VÀ KÍNH MẾN CỦA CON

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur BERTEIN d'avoir accepté de diriger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon respect et de ma gratitude pour l'attention et les encouragements qu'il m'a apportés.

Je remercie Monsieur GUERIN, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers pour toutes les facilités qu'il a bien voulu m'accorder pour accomplir ces recherches.

Je tiens à exprimer ici ma respectueuse gratitude à Monsieur ANGEL qui m'a accueilli dans son Laboratoire et qui m'a guidé dans mes études. Qu'il soit aussi assuré de ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés que j'ai reçus tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur DAUDEL qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury.

Il m'est également agréable de dire ma gratitude à tous mes collègues du Laboratoire de Signaux et Systèmes pour leur aide amicale et efficace, en particulier Messieurs SIGNORE et COLLIGNON.

A MES AMIS

A TOUS LES MIENS

en témoignage de mon affection

I N T R O D U C T I O N

Les phénomènes lumineux qui apparaissent au voisinage des électrodes au cours de l'électrolyse de certaines solutions liquides sont assez nom-breux et généralement mal compris. Les plus anciens compte-rendus sur ce phénomène sont probablement ceux de Sluginov (1884) et de Braun (1889) . Le premier constate une émission lumineuse sur l'électrode de platine lors de l'électrolyse de l'eau. Le second observe une luminescence sur l'anode d'aluminium d'un redresseur carbone-aluminium. Les arcs de décharge observés au cours de l'électrolyse à forte densité de courant ont été aussi signalés à la même époque.

En 1918, Lemon confirme les résultats de Braun, et en 1927 Dufford et coll. publient des observations complémentaires sur ce phénomène.

Entre 1923 et 1927, N.Harvey a découvert un autre type de lumines -cence apparaissant sur la cathode pour des tensions très faibles (quelques volts) lorsqu'on électrolyse une solution d'oxydeluciférine et de luciférase. Le rendement du phénomène est très faible (10^{-7}), ce qui est insuffisant pour avoir un quelconque intérêt pratique. En 1929 Il étudie un phénomène plus

intense en utilisant une solution contenant du luminol (3-aminophtahydrazide) en milieu alcalin. La luminescence apparait sur l'anode où se forme l'oxygène au cours de l'électrolyse.

En 1947 Bernanose et coll. reprennent l'étude de l'oxydation anodique du luminol, puis en 1957 V.Vojir étudie ce phénomène sur une électrode constituée par des gouttes de mercure.

La plupart des travaux précédents n'ont qu'un intérêt historique car leurs explications ne sont pas compatibles avec les concepts électrochimiques et photophysiques admis actuellement.

La luminescence observée par Braun a été expliquée par Anderson en 1943. Cette luminescence ainsi que beaucoup d'autres observées sur des électrodes de métal tel que aluminium, magnésium, tantale, tungstène ou zinc, est due au champ électrique appliqué à la couche d'oxyde présente sur ces électrodes.

L'explication cohérente de la luminescence du luminol (LH_2) n'est donnée qu'en 1963 par T.Kuwana et coll..Il s'agit de chimioluminescence . L'anion LH^- s'oxyde sur l'anode et le produit de l'oxydation réagit avec l'oxygène dissous et donne, après une séquence de réactions chimiques, une nouvelle molécule à l'état excité identifié comme la molécule d'aminophtalate

Ainsi, jusqu'en 1963 on connaissait deux sortes d'électroluminescence en solution résultant

- soit de l'excitation électrique des films semi-conducteurs formés sur l'électrode.

- soit des réactions chimiques entre un produit de l'électrolyse et des corps en solution.

Dans les deux cas le rendement du phénomène est médiocre et les réactions chimiques sont très complexes ce qui explique le peu d'intérêt manifesté pour ces luminescences.

Cependant en 1964, D.Hercules publie de nouvelles observations sur ce phénomène. Il utilise comme corps luminescent les hydrocarbures polybenzéniques à noyaux accolés (anthracène, naphtacène, rubrène...) L'émission apparait sur une électrode en platine quand on la polarise par une tension alternative. Cette luminescence est beaucoup plus intense que celle du luminol ,

et elle est caractéristique de l'hydrocarbure utilisé.

Ce nouveau type d'électroluminescence intéresse bientôt de nombreux chercheurs car il présente un intérêt théorique particulier : c'est le seul cas de luminescence en solution qui fait intervenir les ions de signes contraires d'une même substance et où les molécules ne semblent pas être détruites par des réactions chimiques. D'autre part les corps organiques qu'il met en jeu sont relativement simples et leurs proprétés électrochimiques et spectroscopiques avaient déjà fait l'objet d'études approfondies tant qu'au point de vue théorique qu'expérimental. Les recherches sur cette famille de corps s'en trouve facilitée.

Pour distinguer cette luminescence des autres phénomènes classiques au début chaque groupe de chercheurs avait employé sa propre terminologie ; Cependant, à notre connaissance, le terme d'ELECTROCHIMIOLUMINESCENCE, utilisé pour la première fois par Zweig et coll., a été finalement adopté. Pour cette raison nous adoptons aussi cette appelation et l'utilisons désormais sous sa forme d'abréviation é.c.l.

Une solution écl est constituée par un solvant non aqueux, très pur, (diméthylformamide, benzonitrile...) dans lequel sont dissous deux solutés : un électrolyte pour rendre le milieu conducteur, et une substance active qui est généralement un bon corps fluorescent. La tension d'excitation, de très basse fréquence, est de l'ordre de 3 à 10 V crête à crête, le courant passant dans la solution est de quelques milliampères. La luminescence a lieu dans le spectre visible et le rendement de conversion dans le meilleur cas est de l'ordre de 10^{-3} photons par électron.

Les résultats expérimentaux et théoriques que nous présentons ici poursuivent les travaux effectués au Laboratoire par M.Signore de 1966 à 1969. Ils constituent donc la suite et la synthèse d'interprétations basées sur de nouveaux faits expérimentaux concernant deux sortes de phénomènes intervenant dans l'écl. : phénomènes électrochimiques et photophysiques.

Le premier chapitre traite des problèmes électrochimiques. On y décrit notamment les résultats de l'étude de la cinétique du phénomène. La compréhension de cette cinétique est importante pour l'interprétation du mécanisme de l'ecl.

Le second chapitre étudie les aspects photophysiques. On analyse la lumière émise par des solutions ecl de façon à connaitre les propriétés de l'espèce excité qui est l'origine de l'émission. Les transferts d'excitation entre molécules différentes sont ensuite étudiés dans les mélanges à 2 corps luminescents.

Il est naturel ensuite de rechercher les corrélations entre les processus électrochimiques et photophysiques, par exemple la relation entre l'énergie électrique fournie au seuil d'excitation et celle des photons émis . Ceci fait l'objet du troisième chapitre.

Dans ces trois chapitres on s'efforce de comparer nos résultats à ceux des autres laboratoires afin de rassembler le maximum de données expérimentales en vue d'une interprétation globale qui est présentée dans le dernier chapitre. On y traite en détails la famille des hydrocarbures aromatiques plans qui est la plus simple et on étudie qualitativement le cas des autres molécules plus complexes.

oooooooo

CHAPITRE I

LES PROBLEMES ELECTROCHIMIQUES ET LA CINETIQUE DE LA LUMINESCENCE

ooooo

Dans ce chapitre, après une brève description de la cellule utilisée, on distingue les différents cas d'obtention de l'émission lumineuse en électrochimioluminescence pour souligner l'importance des précautions à prendre afin d'éviter tout phénomène secondaire. L'étude principale porte sur les carctéristiques de l'impulsion lumineuse en fonction des paramètres de l'excitation électrique. Son but est de répondre à la question fondamentale suivante: l'écl résulte-t-elle de l'annihilation des ions en solution ou se produit-elle sur l'électrode par des transferts d'électrons hétéro-gènes entre le métal de l'électrode et une espèce chimique formée sur celle-ci ? Ces deux hypothèses ont déjà été formulées par différents auteurs .

Cette étude montre qu'on peut écarter l'hypothèse du transfert hétérogène et rendre compte les résultats expérimentaux par les lois de la diffusion. Cependant l'existence d'un retard important de l'impulsion lumineuse par rapport à l'excitation reste inexpliqué et nécessite une étude complémentaire. On décrit une expérience montrant l'origine probable du retard et on étudie les hypothèses qui ont été avancées.

On termine ce chapitre par quelques commentaires sur des phénomènes particuliers concernant les problèmes précédents.

I.A - PROBLEMES ELECTROCHIMIQUES

I. CELLULE ELECTROCHIMIOLUMINESCENTE

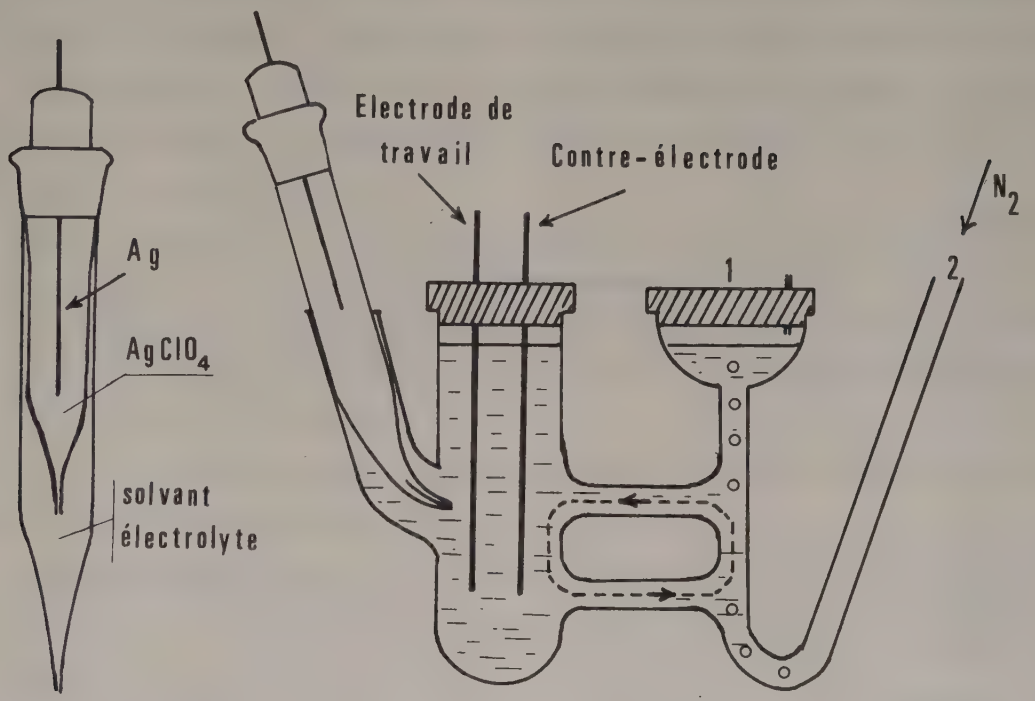


Fig 1

La cellule que nous avons utilisée est représentée sur la figure 1. Elle comprend trois électrodes :

-Electrode de travail sur laquelle on observe les phénomènes lumineux est un fil ou une plaque en platine. Quelquefois elle est constituée par des gouttes de mercure tombant d'un capillaire. Cette électrode est reliée à la masse électrique.

-Contre-électrode généralement en platine ou en or sur laquelle on applique la tension d'excitation électrique.

Les processus d'oxydo-réduction du corps actif se produisent sur ces deux électrodes.

-Electrode de référence qui indique la tension de la solution par rapport à l'électrode de travail ou d'une autre façon le potentiel de celle-ci par rapport à la solution.

Notre électrode de référence est de type Pleskov. Elle est faite sur notre demande par la maison Taccusel, et présente un grand avantage par rapport à l'électrode de référence au calomel disponible dans le commerce. En employant le même solvant et le même électrolyte que la solution écl on peut plonger directement l'électrode de référence dans la solution, tandis que l'utilisation de l'électrode au calomel nécessite l'emploi d'un pont de sel afin d'éviter la diffusion des molécules d'eau de l'électrode au calomel vers la solution écl.

Comme la plupart des potentiels en électrochimie sont déterminés par rapport à l'électrode au calomel, après chaque expérience nous avons mesuré aussi le potentiel de notre électrode de référence par rapport à l'électrode au calomel et indiquons finalement les potentiels électrode de travail /solu--tion par rapport à celle-ci.

A 25°C le potentiel de l'électrode de Pleskov est d'environ -0,24V par rapport à l'électrode au calomel.

-Barbotage de l'azote : un flux d'azote, à travers un flacon contenant le solvant utilisé, peut être introduit dans la cellule par l'entrée 2. Les bulles d'azote suivent le chemin indiqué sur la figure 1 et créent par conséquent un courant liquide (traits en pointillés). Dans certaines expériences où on fait passer ce flux d'azote en permanence, les diffusions des ions de l'électrode vers la solution sont considérées comme se produisant en milieu agité.

II. DIFFERENTS CAS D'OBTENTION DE L'EMISSION LUMINEUSE DANS LES SOLUTIONS ECL

Dans les solvants non aqueux très purs utilisés en écl, tels que le N-N-diméthylformamide, le benzonitrile ou l'acétonitrile, le pourcentage de l'eau présente est extrêmement faible ($\ll 10^{-4}$M). La formation d'oxygène et d'hydrogène sur les électrodes est donc négligeable et les processus de chimioluminescence classiques où interviennent l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène n'interviennent pas dans l'écl. Cependant même avec toutes les précautions concernant la pureté des substances et du matériel utilisés, trois sortes de luminescence ont été observées :

a) Ecl par annihilation anion-cation :

C'est le cas le plus important. Il constitue, à notre avis, le phénomène principal et original des expériences de l'écl. L'émission lumineuse apparait dans des conditions telles qu'il n'existe pas d'autres ions susceptibles d'interagir que ceux du corps fluorescent. Le mécanisme très simplifié du phénomène, proposé initialement par D.Hercules, se résume en trois réactions. M étant la molécule fluorescente :

$$M \longrightarrow M^{+} + e^{-} \qquad (1)$$

$$M + e^{-} \longrightarrow M^{-} \qquad (2)$$

$$M^{+} + M^{-} \longrightarrow M + M + h\nu \qquad (3)$$

⊙ Les réactions (1) et (2) représentent les transferts d'électrons hétérogènes entre le métal de l'électrode et la molécule M : (1) oxydation pendant la phase anodique de l'excitation électrique, (2) réduction pendant la phase cathodique.

⊙ La réaction (3) représente l'annihilation des deux ions de signes contraires conduisant à la regénération des deux molécules initiales avec émission d'un photon.

Les tensions positive et négative appliquées successivement sur l'électrode de travail doivent être suffisantes pour que les réactions (1) et (2) se produisent mais en même temps elles doivent ne pas dépasser les tensions d'oxydo-réduction du solvant ou de l'électrolyte. D'où un choix

assez limité de ces derniers et des tensions d'application. Une dixaine de solvants ont été utilisés et l'électrolyte est choisi parmi les sels de la famille du tétralkylammonium.

Dans nos expériences nous avons employé principalement 3 solvants non aqueux les plus courants : ce sont le N-N diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile (AN) et le benzonitrile (BN). Les électrolytes utilisés sont : le Bromure de tétraéthylammonium (BTEA), le perchlorate de tétrabutylammonium (PTBuA), le chlorure de tétrabutylammonium (ClTBuA). Les limites des tensions utilisables sont déterminées, pour chaque substance, par une étude polarographique préalable.

b) Ecl par préannihilation :

C'est le cas où la luminescence apparait quand la tension appliquée pendant la deuxième phase d'un cycle d'excitation est insuffisante pour produire des ions de signes contraires aux ions créés pendant la phase qui précède. L'intensité lumineuse est de l'ordre de quelques centièmes de celle résultant de l'annihilation anion-cation. Le phénomène est baptisé écl par préannihilation car il se produit avant l'annihilation possible des ions du corps actif.

L'écl par préannihilation a été étudiée par Maricle et coll..Dans leurs expériences, les anions sont formés en premier. L'électrode est portée au potentiel de réduction du corps actif puis on diminue celui-ci pour appliquer une tension positive croissante. Une émission faible commence à apparaitre quand le potentiel positif est encore très inférieur au potentiel d'oxydation du corps actif. Par exemple, avec le rubrène (RU) dans le DMF, l'électrode de travail est protée à -1,6V pendant 5s puis on inverse la tension appliquée. Une luminescence apparait quand le potentiel d'électrode n'est que +0,2V tandis que le potentiel d'oxydation du rubrène est de +0,95 V La couleur de cette luminescence est d'après Maricle et coll. celle de la fluorescence du rubrène et le mécanisme suivant a été proposé :

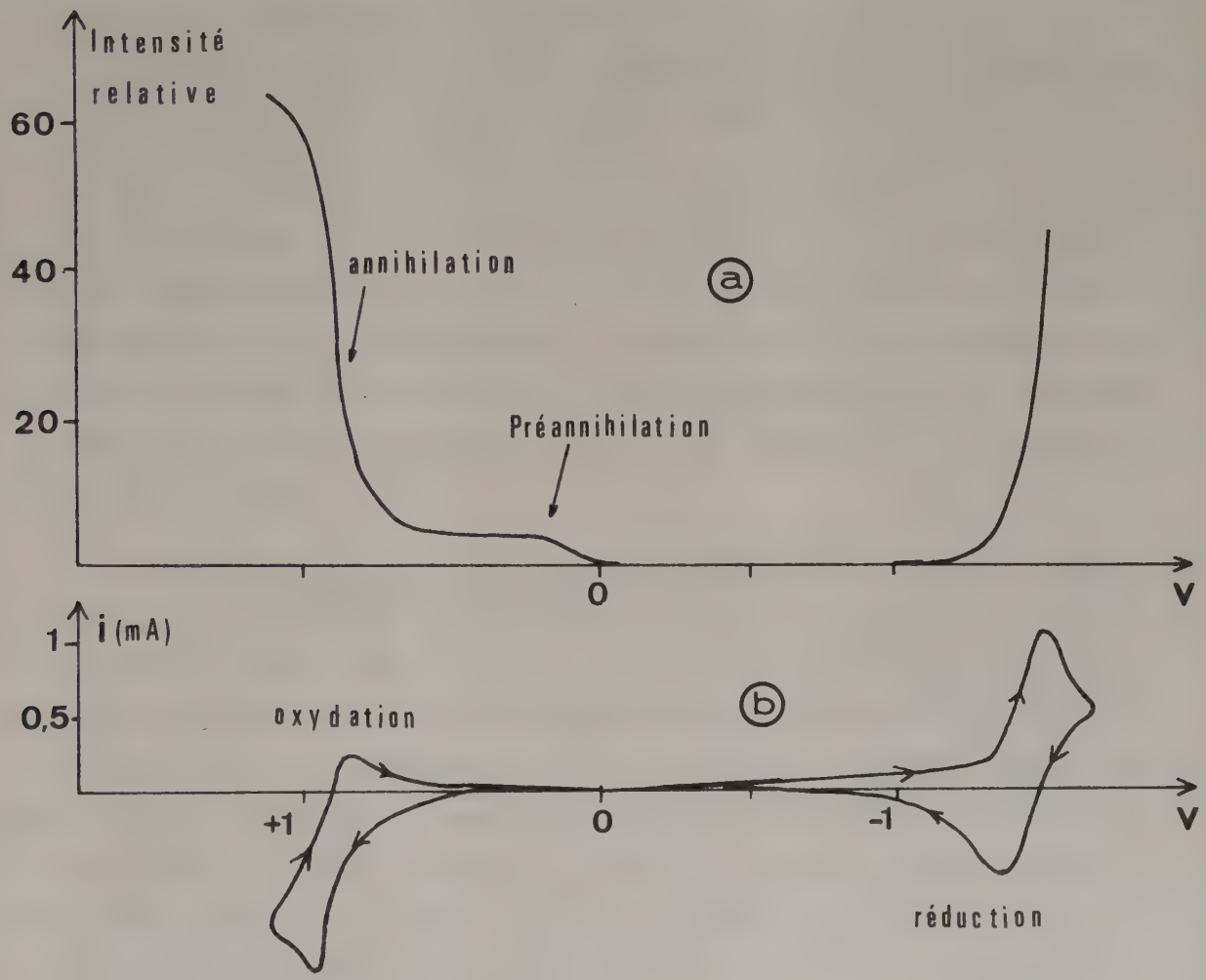
$$RU + e^- \longrightarrow RU^- \qquad (1)$$

$$RU^- \longrightarrow e^- + {}^3RU^* \qquad (2)$$

$${}^3RU^* + {}^3RU^* \longrightarrow {}^1RU^* + RU \rightarrow RU + RU + h\nu \qquad (3)$$

(1) réduction pendant la phase cathodique; (2) oxydation directe du RU^- sur l'électrode à +0,2V pour donner une molécule à l'état excité triplet; (3) annihilation triplet-triplet pour produire une molécule à l'état singulet excité qui est responsable de l'émission observée.

Nous avons refait la manipulation de Maricle en enregistrant la réponse d'un photomultiplicateur placé devant la cellule écl. L'excitation étant un signal triangulaire, périodique lent (période = 10s), les figures ci-dessous résument les résultats :



(a) Courbe intensité lumineuse-potentiel du rubrène dans le DMF

(b) Courbe courant-potentiel de la même solution.

Fig 2

On constate qu'il y a un changement important de l'intensité lumineuse quand on passe de la préannihilation à l'annihilation. Ce qui laisse supposer que les origines de ces émissions sont différentes. On ne peut pas considérer que la préannihilation correspond au début de l'annihilation comme certains auteurs l'ont suggéré. D'autre part, nous avons essayé de produire l'écl par préannihilation du rubrène avec le benzonitrile comme solvant mais le résultat s'est montré négatif. De ces observations nous pensons que cette sorte de luminescence est due probablement aux impuretés non identifiées dans le DMF car elle ne se produit qu'avec celui-ci.

Signalons aussi que Hercules, Landsbury et Roe ont montré que l'oxydation du RU à RU^+ dans le DMF peut conduire à une très faible émission dont l'intensité est de l'ordre de 3% de celle de l'émission normale de type (a). Cette émission ne se produit pas quand on utilise l'acétonitrile à la place du DMF mais apparait de nouveau avec une intensité extrêmement faible quand on ajoute dans l'acétonitrile une petite quantité de DMF, de triéthylamine ou de n-butylammonium. Ces résultats suggèrent aussi que le DMF ou les amines ou probablement certaines impuretés dans ces solvants peuvent réagir comme réducteurs vis-à-vis du cation RU^+ et conduisent à l'émission observée.

c) Un autre type de luminescence différente des deux cas précédents a été étudié par Y.Angel et R.Signore, l'émission a lieu cette fois sur une cathode en platine dans les solutions qui ont été utilisées auparavant dans l'expérience de l'écl par annihilation de type (a). La solution est au repos, les deux électrodes à la masse. Si l'on porte brutalement, pendant une fraction de seconde l'une des électrodes à un potentiel négatif de quelques volts, l'autre restant à la masse, il apparait immédiatement sur l'électrode négative une impulsion, bien qu'aucune rencontre d'ions de signes contraires ne soit possible (la durée de vie des ions est au maximum de quelques secondes et la diffusion vers la cathode de l'espèce formée à l'anode est impossible à cause du temps très court de l'expérience). L'intensité de cette émission est du même ordre de grandeur que celle résultant de l'annihilation anion-cation. Cependant cette expérience est impossible avec une

solution fraiche ce qui montre, de l'avis des auteurs, l'existence d'un certain produit chimique résultant des expériences antérieures et qui peut jouer le rôle d'oxydant et réagir avec les anions formés sur la cathode.

Nous avons repris l'étude de ce phénomène en essayant trois solvants et six électrolytes de base différents. Les résultats expérimentaux mon--trent que :

1- Dans le cas où l'électrolyte de base est un sel perchlorate (par ex P-TBuA) l'émission a lieu sur l'anode, tandis que si le sel contient un ion Cl^- ou Br^- elle se produit sur la cathode. Cette sorte de luminescence anodique est d'intensité plus faible que la luminescence cathodique observée par R. Signore. Toutes les deux sont d'un ordre de grandeur, au moins, plus petit que celle résultant de l'annihilation.

2- La forme de l'impulsion lumineuse de ces deux cas est aussi diffé--rente de celle de l'annihilation anion-cation, elle est plus pointue et surtout ne présente pas de retard par rapport à l'excitation électrique.

COMMENTAIRES

a) Les luminescences de types b ou c entrent, à notre avis dans le cadre de chimioluminescence classique résultant de l'oxydation de l'anion d'une molécule fluorescente par un oxydant chimique, avec la différence suivante :

l'anion M^- est créé par voie électrochimique sur la cathode, tandis qu'en chimioluminescence les anions s'obtiennent par réaction du corps fluorescent avec les métaux alcalins. Comme exemples nous avons regroupé dans le tableau 1 quelques résultats de chimioluminescence des substances aromatiques trouvées dans la littérature.

b) S'il n'est pas possible d'éliminer complètement les luminescences de types (b) ou (c) pour la plupart des substances fluorescentes, on peut cependant les distinguer de l'écl principale, type (a), par la forme de l'impulsion lumineuse et surtout par l'intensité lumineuse très différente dans ces trois phénomènes. C'est ce que nous faisons désormais dans toute l'étude de l'écl.

Tableau 1

Chimioluminescence par oxydation chimique des anions radicalaires.

Substances	Réducteur	Solvant	Oxydant	Emission	Réf.
Naphtalène	Na	DME	alkyl halides	violet	(1)
	Na	THF	$DPACl_2$	bleu	(2)
Anthracène	NaNAP	THF	Cl_2	bleu	(3)
Pyrène	NaNAP	THF	BP	bleu	(3)
Tétracène	N	DME	WBP		
Rubrène	NaNAP	THF	BP	jaune	(3)
Pérylène	N	DME	WBP	bleu	(4)
Chrysène	N	DME	WBP		(4)
1-2Benzanthracène	N	DME	WBP		(4)
1-3Diphényliso-benzofurane	NaNAP	THF	Cl_2	bleu	(3)

ABREVIATIONS

DME : 1,2 diméthoxyéthane

THF : Tétrahydrofurane

NaNAP : Sodium naphtalinide

WBP : Wursters bleu perchlorate

BP : Benzoyl peroxyde

$DPACl_2$: 9-10 Dichloro-9-10 Dihydro-9-10Diphénylanthracène

REFERENCES

(1) J.W.Haas, Jr et J.E.Baird, Nature 214, 1006 (1967)

(2) M.M.Ranhut, D.L.Maricle et coll.

(3) E.A.Chandross et F.I.Sonntag, J.Am,Chem.Soc, 86,3179 (1964)

(4) A.Weller et K.Zachariasse , J.Chem.Phys.,46, 4984 (1967)

III. PRECAUTIONS EXPERIMENTALES

1) Plage de potentiels utilisables

Celle-ci est déterminée pour chaque couple de solvant et d'élec-trolyte utilisés par la méthode de polarographie traditionnelle à potentiel constant. Le tableau 2 indique les valeurs limites de potentiels correspondant à l'oxydation et à la réduction de l'électrolyte employé pour les deux solvants que nous utilisons le plus souvent.

Tableau 2

Solvant	Electrolyte	Electrode de travail	Plage de potentiels*
DMF	PTBuA	Pt	+1,5 à -2,3 V
	PTEA	Pt	+1,6 à -2,1 V
	$NaClO_4$	Pt	+1,6 à -1,6 V
	ClTBuA	Pt	+1,0 à -2,3 V
AN	PTBuA	Pt	+1,6 à -2,5 V
	PTEA	Hg	+0,6 à -2,8 V
	$NaClO_4$	Pt	+1,5 à -1,8 V
	ClTBuA	Pt	+1,2 à -2,5 V

* Les potentiels sont référés par rapport à l'électrode de référence au calomel.

2) Dans les expériences nécessitant l'utilisation des cellules écl plus petites comme celles de l'analyse spectrale (chapitre III) où il est impossible d'introduire l'électrode de référence dans la cellule, on a tourné cette difficulté en relevant auparavant les courbes indiquant la ddp électrode de travail - solution en fonction des tensions électriques appliquées.

La figure 3 représente la forme typique de ces courbes . A l'aide de celles-ci on peut fixer les tensions à appliquer de façon à obtenir le maximum d'intensité lumineuse tout en évitant la formation d'ions différents de ceux de l'aromatique qui compliqueraient le phénomène observé.

Les tensions choisies, dans le cas de la figure 3 sont V- = -3,5V

V+ = +4,5V

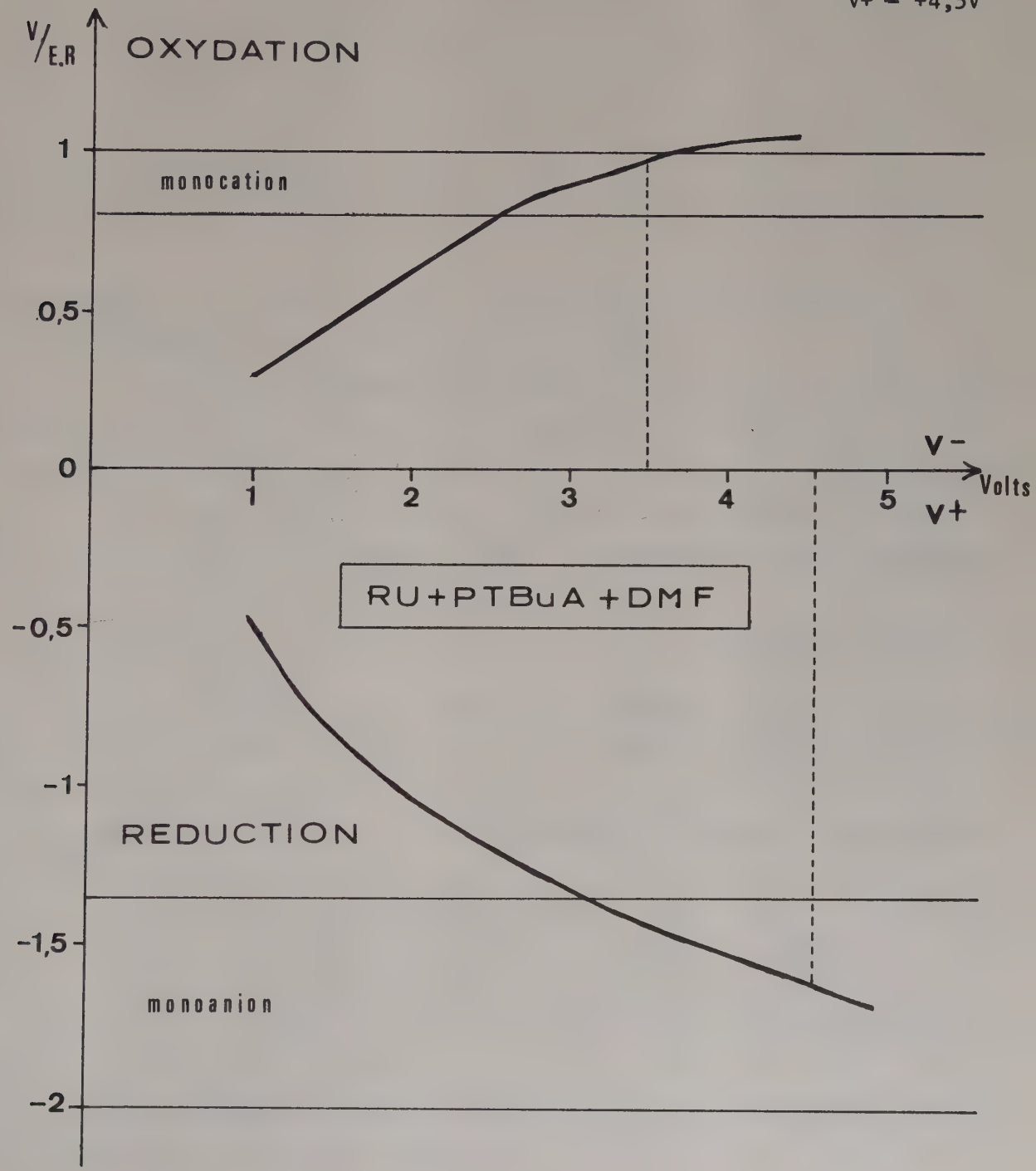


Fig 3

I.B - ETUDE DE LA CINETIQUE

I . DISPOSITIF ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Le schéma de l'ensemble de mesure est représenté par la figure 4.
La signification des abréviations est la suivante :

G : générateur programmable réalisé par M.Zimmermann dans notre labo-ratoire. Il délivre soit une tension triangulaire, soit une tension de forme rectangulaire de très basse fréquence (fig.5). Les temps T_1 à T_4 sont réglables de 10^{-3} à 10^{2} secondes. Les tensions disponibles sont réglables de -10V à +10V et le courant débité peut atteindre 100mA . La vitesse moyenne de montée du signal est de 1,4V / μs sur charge résistive.

S : séparateur, d'impédance d'entrée $10^{11}\Omega$ permettant la mesure de l'électrode de référence.

PM: photomultiplicateur. Suivant les longueurs d'onde de l'émission éc on a utilisé les types XP 118, 150 CUP, XP 1002 , de réponse spectrale res-pective S1, S 13, S 20.

OSC: oscilloscope à 4 voies (Tektronix 549 à mémoire). Il permet de contrôler en même temps :

- le signal électrique d'excitation
- la tension indiquée par l'électrode de référence
- le courant passant dans la solution
- l'impulsion lumineuse détectée par le photomultiplicateur

Un enregistreur XY est utilisé à la place de l'oscilloscope lorsqu'on veut enregistrer les courbes sur papier.

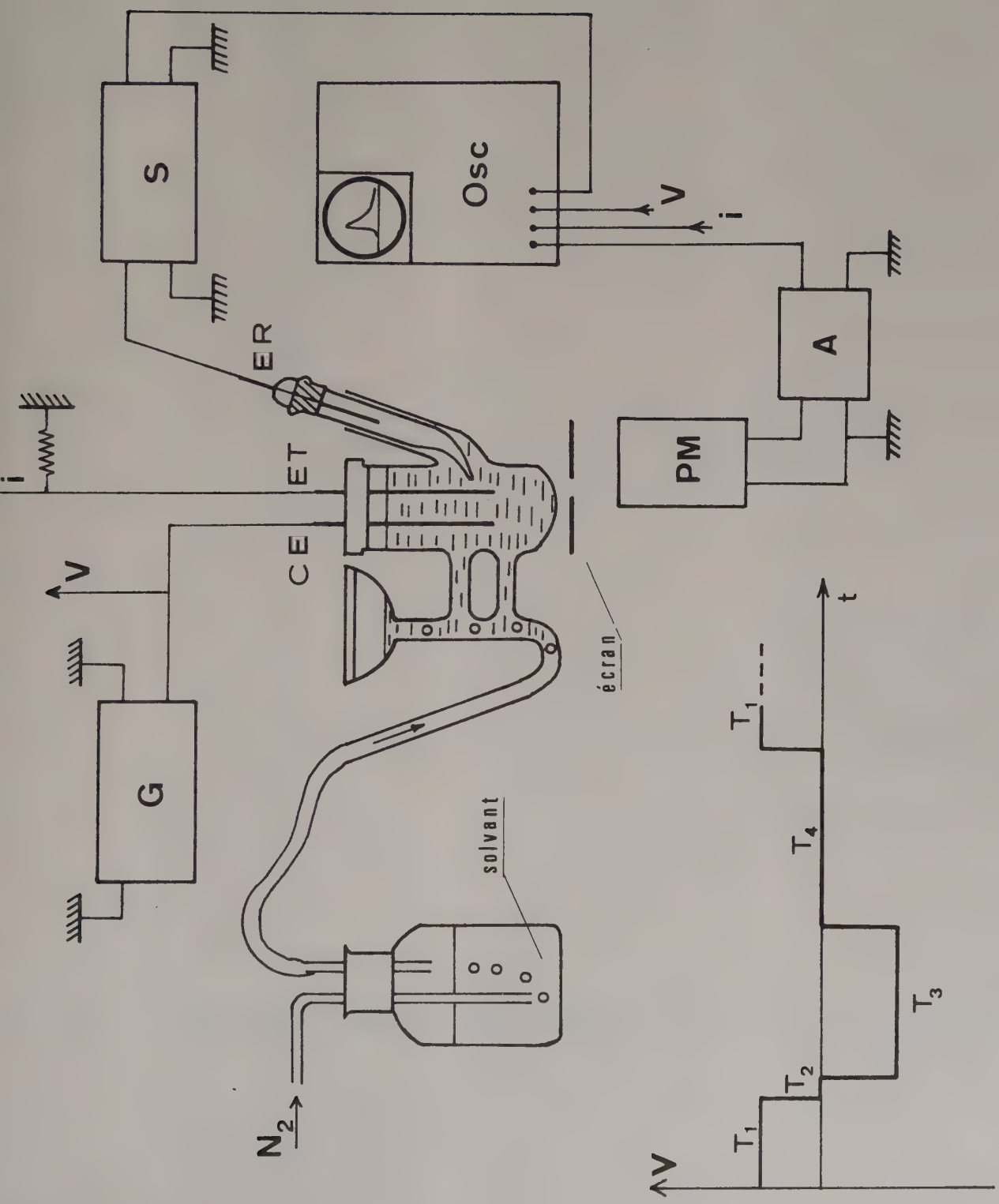


Fig.4

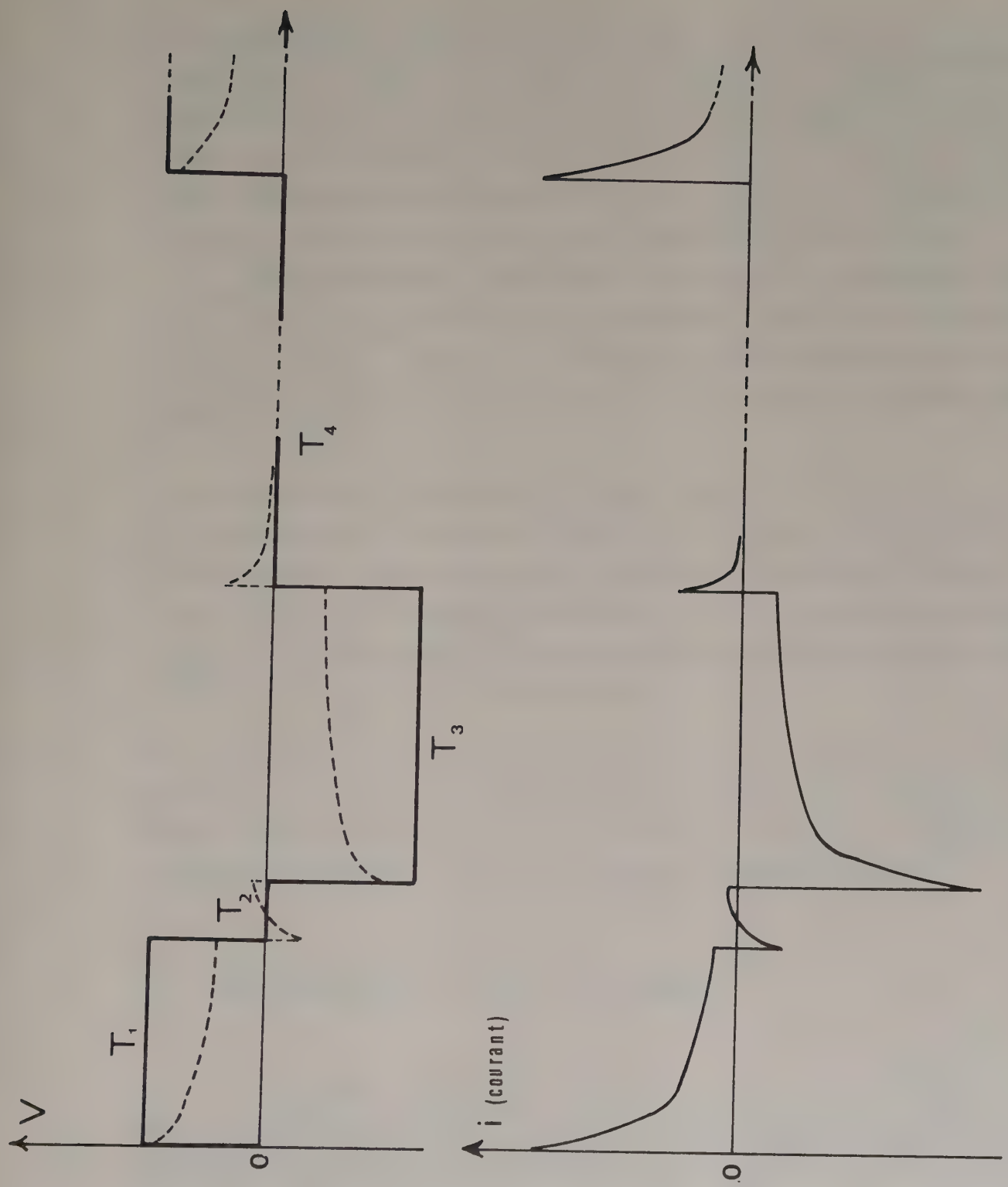


Fig 5

b) L'excitation électrique utilisée est une suite de créneaux rectangulaires (fig.5) dont le temps T_4 est choisi très supérieur aux temps T_1, T_2, T_3. Nous avons pris $T_4 \geqslant 20$ s, ce qui dépasse largement les durées de vie moyennes des ions en solution (durée de vie maximale de l'ordre de 10s). Par conséquent après chaque cycle d'excitation on se retrouve dans les conditions initiales où il n'y a pas d'ions du corps actif au voisinage de l'électrode.

Si on prend pour T_4 une valeur inférieure à la durée de vie des ions le $n^{ème}$ cycle est influencé par la présence des ions restant de la phase de temps T_3 du $(n-1)^{ème}$ cycle et on obtient alors des résultats qui sont difficiles à interpréter car il est impossible d'évaluer cette influence dans le régime permanent.

c) Le potentiel de l'électrode de travail indiqué par l'électrode de référence est représenté par le trait en pointillés. Ce potentiel n'est pas réellement constant pendant chaque phase de l'excitation en particulier lors des variations brusques de la tension appliquée. Ces pics de tensions sont dûs probablement au réarangement de la distribution de charges de la double couche de Helmholtz que nous décrirons ultérieurement.

d) Le courant qui passe dans la solution a la forme indiquée sur la même figure. On observe qu'il décroit et tend vers une limite comme le potentiel de l'électrode. Les pics de courant lors des changements brusques de tensions correspondent au terme $C\frac{dv}{dt}$ où C est la capacité électrode-solution.

II . CARACTERISTIQUES DE L'IMPULSION LUMINEUSE

L'impulsion lumineuse détectée par le photomultiplicateur se traduit par un signal électrique qui a la forme indiquée dans la figure 6. Cette impulsion apparait pendant la deuxième phase (T_3) d'un cycle d'excitation et présente un retard τ par rapport à l'instant d'établissement de celle-ci . Le signal a un temps de montée extrêmement rapide et une décroissance beaucoup plus lente d'allure exponentielle. L'émission est terminée après un temps τ

Si cette dernière phase T_3 a une durée inférieure à $\mathcal{C}$ l'impulsion s'annule en un temps bref τ' (trait en pointillés) les ordres de grandeurs de l'excitation et les caractéristiques de l'impulsion lumineuses sont les suivantes:

-tensions appliquées V^{+}_{-} : 2,5 à 5V
-durées T_1, T_3 : 50ms à 5s
-durée de repos T_4 : 0 à 2s
-retard de l'impulsion τ : 5 ms à 200 ms.
-temps de disparition τ'' : 0,1 ms à 1 ms.

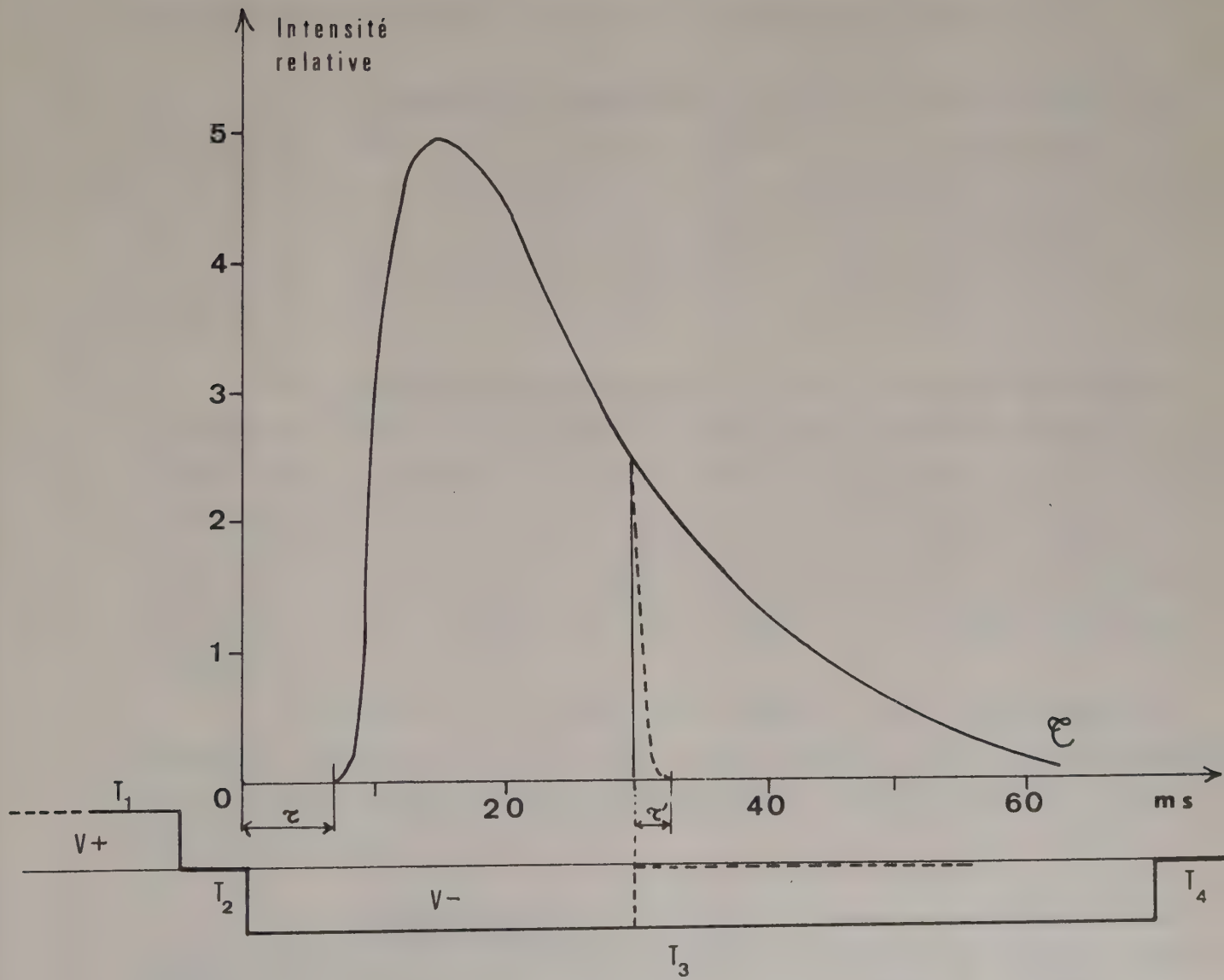


Fig 6

III . RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude expérimentale des caractéristiques de l'impulsion lumineuse en fonction des paramètres de l'excitation a été faite sur plusieurs corps tels que anthracène, 9-10 diphénylanthracène, rubrène. On constate que si l'intensité lumineuse change quand on passe d'un corps à l'autre, la forme de l'impulsion lumineuse reste essentiellement la même. Les résultats expérimentaux que nous présentons ci-dessous se rapportent au rubrène et ils ont été partiellement publiés dans une Note aux CR Ac Sc en 1969.

a) la décroissance exponentielle ($e^{-\frac{t}{\alpha}}$) : On observe que cette décroissance dépend principalement de la durée T_1 de la première phase et que α et T_1 varient dans le même sens. Pour un temps de repos T_2 de 1 ms qui n'intervient donc pas dans la population d'ions créés pendant la première phase (durée de vie des ions $\gg T_2$), on constate que le coefficient α augmente et tend vers une valeur limite ($\# 1{,}5\ s^{-1}$) quand $T_1 \geqslant 4$ s.

b) le temps de disparition τ' : Ce temps correspond physiquement au temps de disparition total des ions créés dans la deuxième phase car on a coupé l'excitation avant l'extinction normale qui correspond à la destruction complète des ions de la première phase. Ce temps τ' dépend donc de la population des ions disponibles de la deuxième phase au moment de coupure T_3. C'est pour cette raison qu'on a cherché à relier τ' avec T_3: la courbe expérimentale obtenue est représentée par la figure 7 où on observe une relation linéaire entre τ' et T_3.

L'expérience a été faite avec un temps T_1 de 2 s et un temps de repos T_2 = 100 ms de telle sorte que le temps total $T_1 + T_2 + T_3$ soit inférieu à la durée de vie des cations rubrène, qui est, d'après D.Hercules et coll., de l'ordre de 3 s.

c) l'influence de T_2 : l'influence du temps de repos sur le flux lumineux total d'un cycle d'excitation a été étudié avec des signaux d'excitation dont les temps T_1 et T_3 sont égaux à 1 s et le temps T_2 variable. Le résultat est représenté sur la figure 8. On constate que le flux lumineux est optimal pour les temps T_2 de l'ordre de 50 ms .

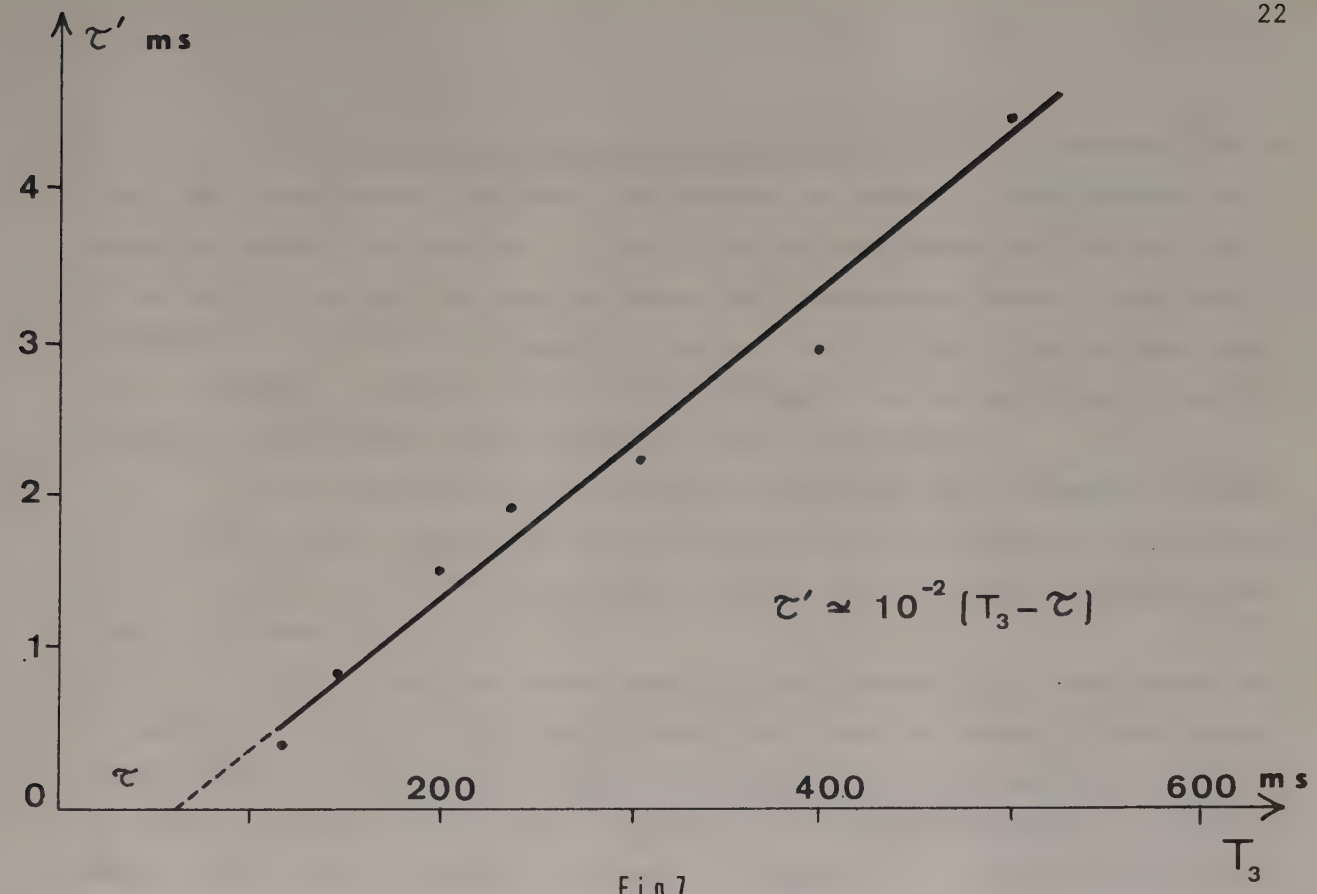
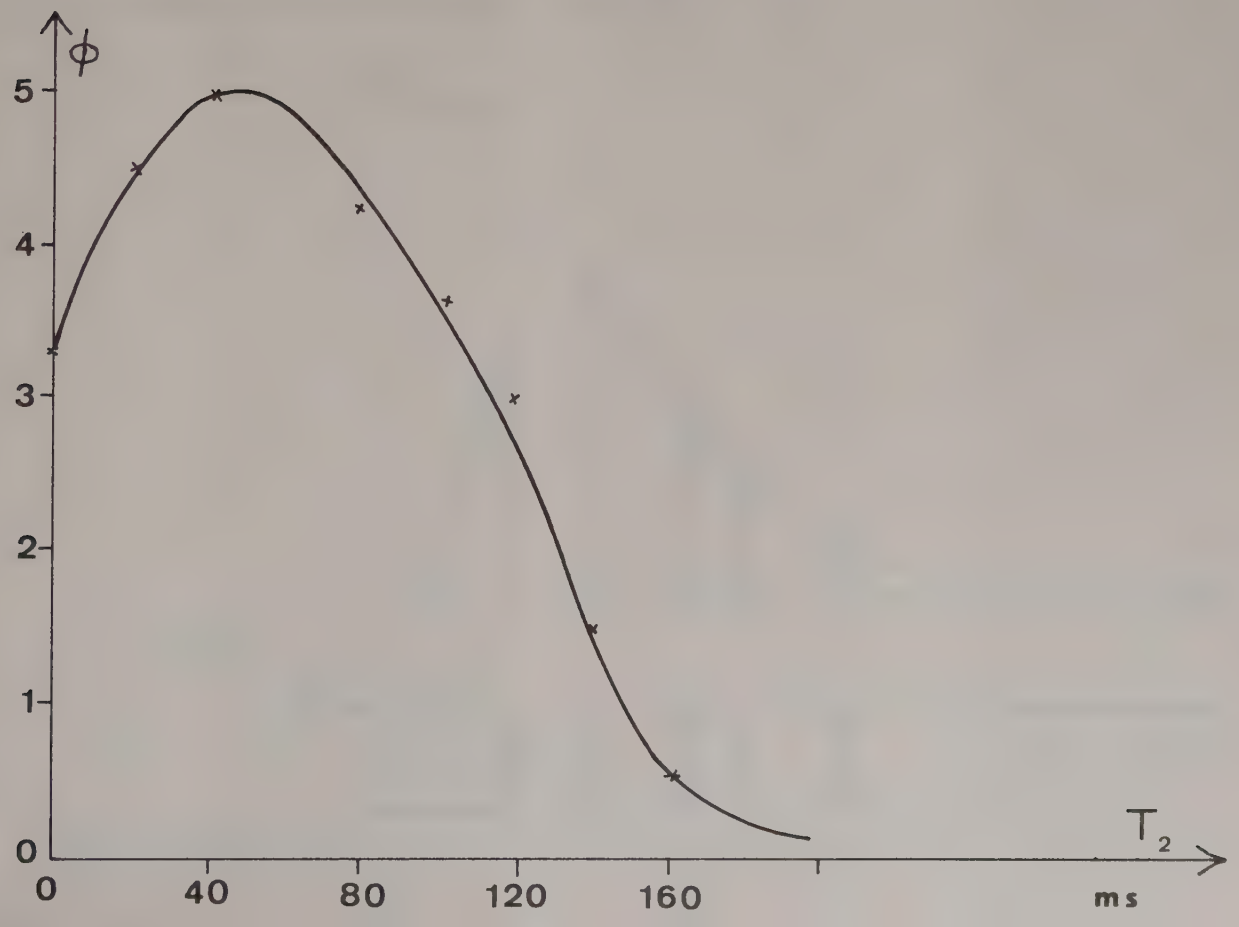

τ' ms
4
3
2
1
0
τ
200
400
600 ms
T3
τ' ≃ 10^-2 (T3 - τ)

Fig 7


ϕ
5
4
3
2
1
0
0
40
80
120
160
ms
T2

d) le retard par rapport à l'excitation τ : l'existence d'un re--tard de l'impulsion lumineuse par rapport au moment d'établissement de la deuxième phase d'excitation (T_3) est a priori surprenant car on sait que le transfert de charge électrode-molécule est extrêmement rapide,(constante de transfert $k \geqslant 10^{10}\ s^{-1}$ d'après Hojtink et coll.). La formation des ions sur l'électrode est donc instantanée et l'annihilation anion-cation devrait commencer dès le début de la deuxième phase d'excitation.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène on a effectué l'étude des variations du retard τ en fonction des quatre paramètres de l'excita--tion. T_1 , T_2 , V+ , V- . Les quatre courbes de la figure 10 donnent les résultats obtenus.

D'autre part, un autre résultat intéressant qui a été obtenu est le suivant : A l'aide d'un interrupteur, on coupe et rétablit brutalement l'excitation plusieurs fois pendant la deuxième phase d'excitation (T_3). Le signal lumineux obtenu est coupé par ces interruptions mais il garde la même forme. Ce qui signifie que quand l' impulsion lumineuse est amorcée, la cause du retard disparait.(fig. 9)

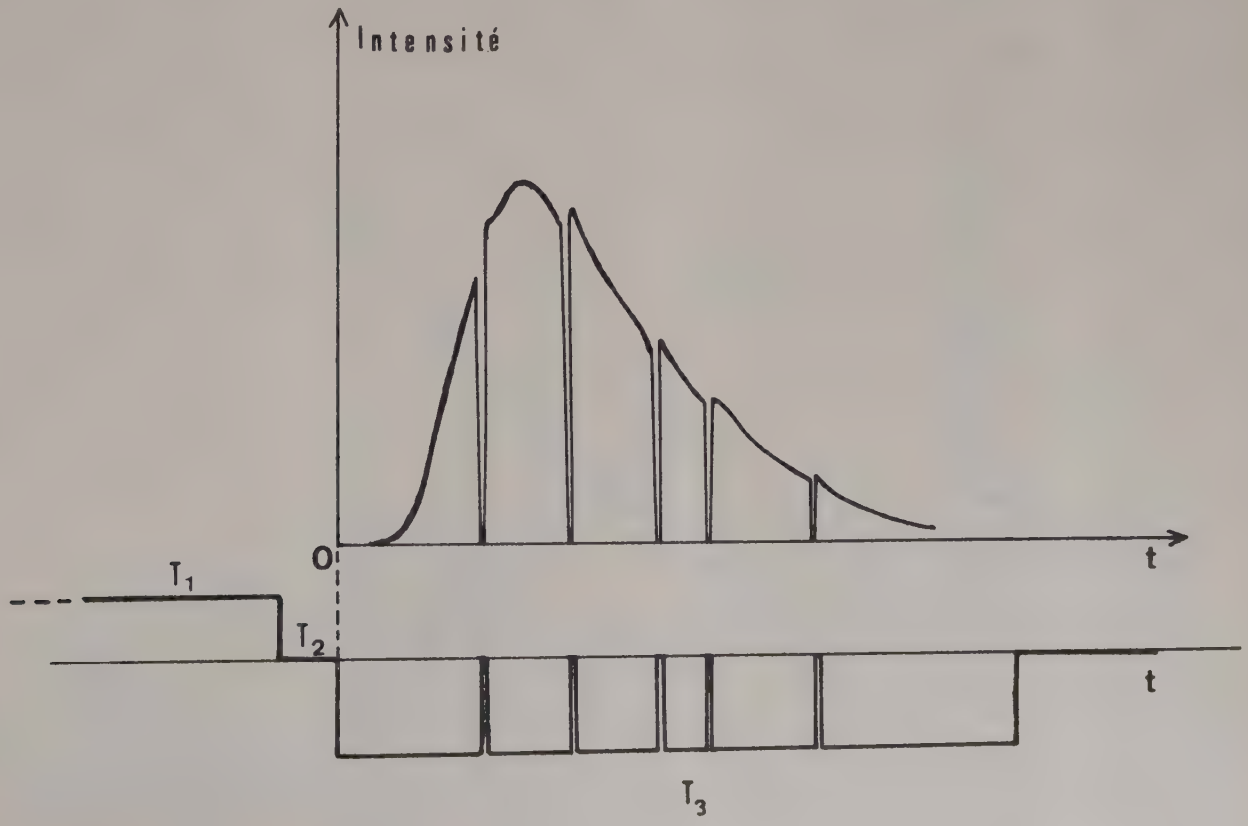
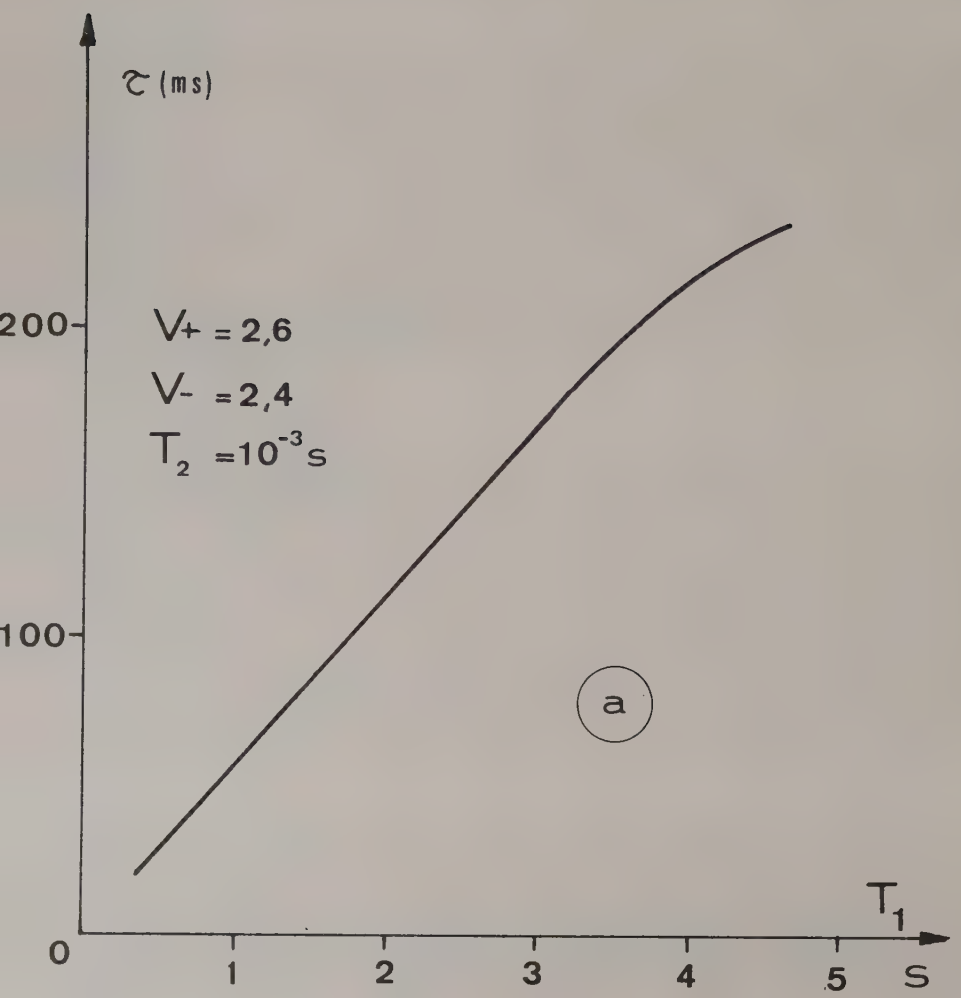


Fig 9


τ (ms)
200
100
0
V+ = 2,6
V- = 2,4
T2 = 10-3 s
a
T1
1
2
3
4
5
S

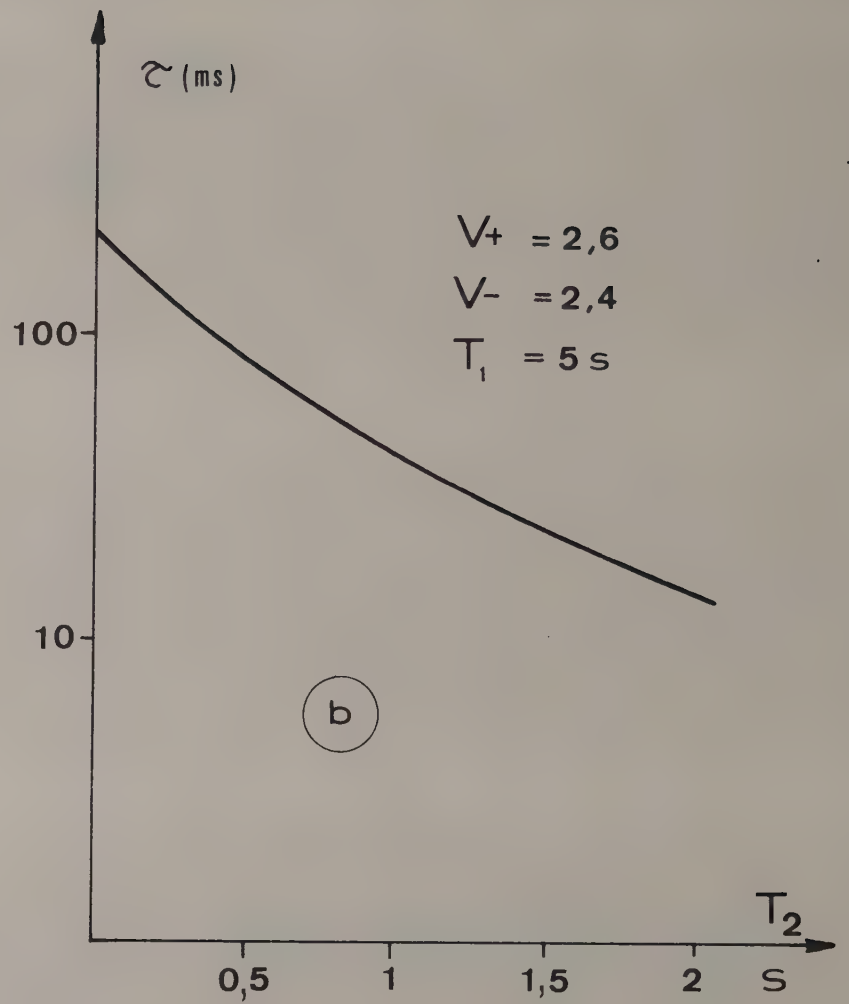

τ (ms)
100
10
V+ = 2,6
V- = 2,4
T1 = 5 s
b
T2
0,5
1
1,5
2
S

Fig 10

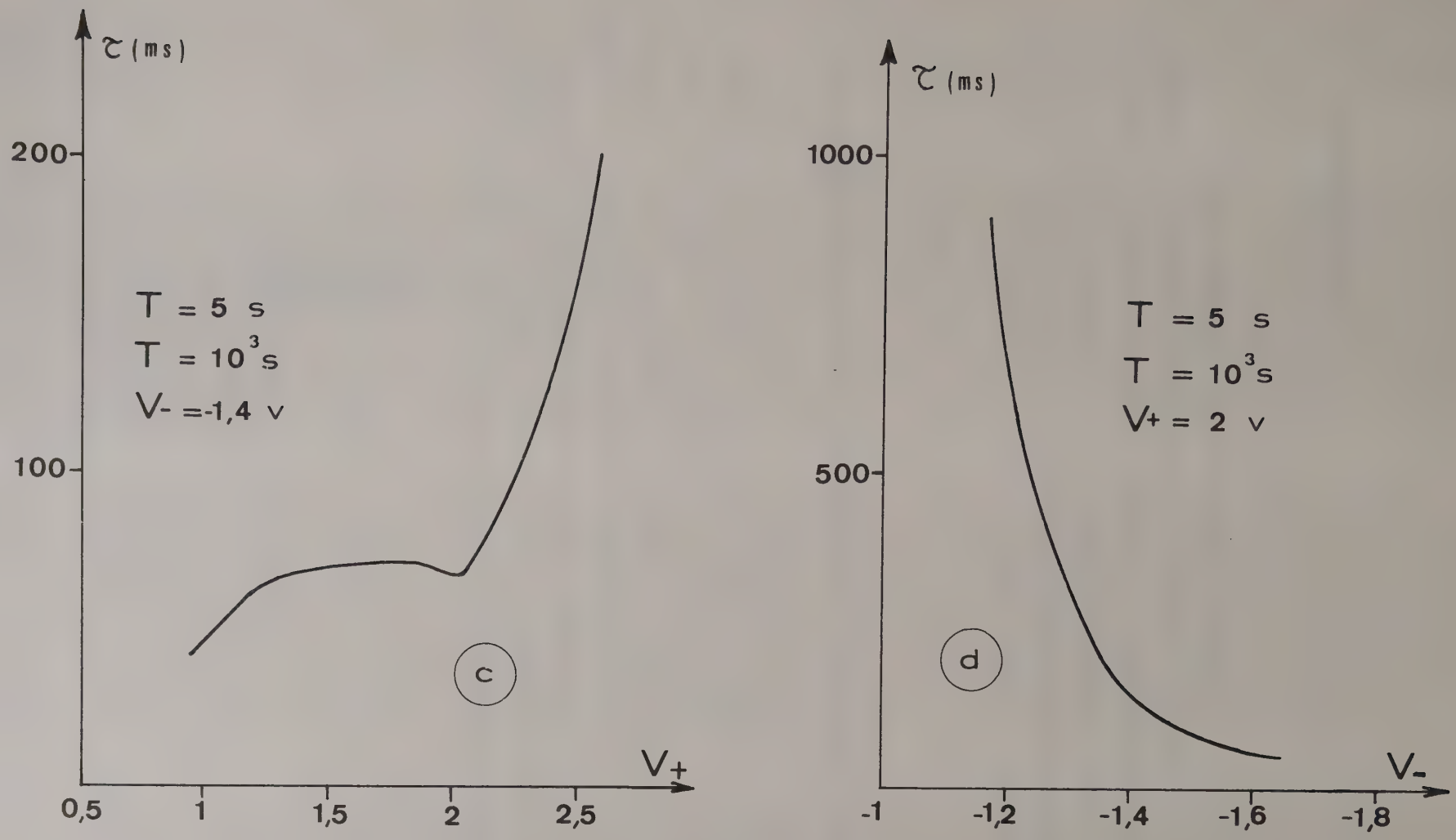

τ (ms)
200
100
T = 5 s
T = 10^3 s
V- = -1,4 v
c
V+
0,5
1
1,5
2
2,5
τ (ms)
1000
500
T = 5 s
T = 10^3 s
V+ = 2 v
d
V-
-1
-1,2
-1,4
-1,6
-1,8

Fig 10

IV . INTERPRETATION

On se propose de rendre-compte ci dessous de la forme de l'impulsion lumineuse en étudiant l'évolution de la distribution des ions actifs dans chaque phase de l'excitation. Pour faciliter le raisonnement on suppose que la premièrephase d'excitation (T_1) soit anodique pendant laquelle on crée des cations M^+ sur l'électrode , et que la deuxième phase d'excitation (T_3) soit cathodique (création de M^-). Entre ces deux phases il y a un temps de repos(T_2

1) Choix d'un modèle

a) Distribution des charges au voisinage de l'électrode de travail.

Les tensions V+ et V- sont supposées choisies de telle manière que la ddp électrode-solution soit toujours dans la gamme pour laquelle l'électro-lyse du sel de base ne se produit pas. La distribution de la densité de charg ρ (x) a l'aspect représenté par la figure 11, dessiné dans le cas de la phase anodique : distribution impulsive de charges positives à la surface de l'élec-trode puis une deuxième distribution de charges négatives de telle sorte que le champ vu de l'extérieur soit nul. C'est le modèle simple de la double couche de Helmholtz généralement adopté à l'état actuel en électrochimie *.

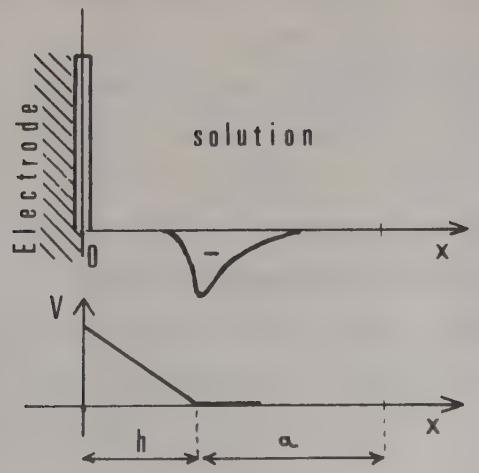


Fig 11

* Note sur la diffusion et la polarographie de M.Angel (1968).

Cette distribution de la double couche est très peu influencée par la présence des ions du corps actif car la concentration du sel de base est très supérieure à celle du corps actif (de 10 à 100 fois).

L'épaisseur de la double couche est de l'ordre de quelques fois la dimension moléculaire, c'est-à-dire de l'ordre du nm. Elle est beaucoup plus petite que l'épaisseur du film de solvant solidaire à l'électrode (couche de Nerst). Si l'on appelle a+h l'épaisseur totale de ce film, il y a une épaisseur a où le liquide est immobile et équipotentiel dans laquelle les mouvements des ions et molécules (actives) ne se font que sous l'effet de la diffusion.

Si le liquide est immobile il y a diffusion en espace illimité entre $x = h$ et $x = \infty$.

Si le liquide est agité il y a diffusion en espace limité entre $x = h$ et $x = a + h$.

Nous montrons par la suite que dans le cas de l'écl étant donné la durée de vie limitée des ions actifs, la diffusion en solution calme se produit aussi dans un espace limité.

b) Mécanisme de formation des ions sur l'électrode:

Raisonnons par exemple dans le cas d'une anode . Le mécanisme simple suivant peut se produire :

Les molécules ou ions du corps actif peuvent pénétrer librement dans l'espace $h < x < h + a$ et là comme il n'y a ni champ de force, ni agitation, elles sont soumises aux lois de la diffusion et peuvent parvenir à h. Alors:

- s'il s'agit d'un cation M^+ il est repoussé
- s'il s'agit d'un anion M^- il est attiré vers l'électrode, perd 2 électrons pour devenir un cation M^+.
- s'il s'agit d'une molécule neutre, elle peut diffuser librement jusqu'à l'électrode et y est oxydée à l'état M^+.

Après les transferts de charges sur l'électrode, les cations M^+ formés sur celle-ci sont chassés jusqu'à $x = h$ et diffusent ensuite vers la

solution.

Finalement l'apport de la substance réduite et l'évacuation de la substance oxydée se font par diffusion au travers de la couche entourant l'électrode.

On montrera que ce modèle simple permet de comprendre et d'interpréter les résultats expérimentaux. L'influence de la structure de la double couchesera discutée ultérieurement dans l'étude du retard de l'impulsion lumineuse.

2. Hypothèses et approximations

a) On suppose que la distribution des ions au voisinage de l'électrode obéît aux lois de la diffusion plane : cette hypothèse se justifie par la faible épaisseur de la couche de diffusion. En effet, le rayon de courbure de l'électrode est de 0,5 mm. Les ions étant créés sur l'électrode la distance maximale d à laquelle ils peuvent s'écarter de celle-ci est donnée par l'expression :

$$d = 2\sqrt{D\theta} \qquad \text{(formule de la diffusion classique)}$$

où θ est la durée de vie moyenne des ions
et D leur constante de diffusion.

En prenant pour θ la valeur de 1 s correspondant aux ions moyennement stables et pour D la valeur moyenne : $D = 5.10^{-6}$ cm^2/s
on trouve

$$d = 2\sqrt{5.10^{-6}} \quad \# \quad 5.10^{-3} \text{ cm.}$$
$$\text{ou } d = 5.10^{-2} \text{ mm} \quad \ll \quad 0,5 \text{ mm}$$

Ainsi l'épaisseur de la zône de diffusion est bien inférieure au rayon de courbure de l'électrode. Ce qui justifie l'approximation de la diffusion plane.

b) On suppose que la relation de Nerst s'applique instantanément ce qui signifie que les concentrations des ions et molécules dans la couche de Nerst d'épaisseur d'environ 10^{-4} mm, suivent instantanément le potentiel de l'électrode. Par exemple, quand on impose brusquement à l'électrode une tension légèrement supérieure au potentiel d'oxydation du corps actif, la concentration des ions positifs dans cette couche doit prendre instantanément la valeur de la concentration des molécules actives en solution. En effet, la réaction d'oxydation s'écrit :

$$M \rightleftharpoons M^+ + e^-$$

Les concentrations de M^+ et M obéissent à la relation de Nerst :

$$E = E_o + \frac{kT}{e} \log \frac{C_{M^+}}{C_M} \qquad (1)$$

Quand $E = E_o$ on a $C_{M^+} = C_M$

Cette hypothèse d'établissement instantané de l'équilibre (1) , qu'il est difficile à justifier a priori, est introduite dans le but d'impo--ser des conditions aux limites simples. Ces conditions sont nécessaires pour résoudre le problème de diffusion des ions au voisinage de l'électrode. Comme l'épaisseur de la couche de Nerst est très petite devant l'épaisseur de la couche de diffusion possible des ions, on peut considérer la couche de Nerst comme le plan à l'origine des abscisses x .

Les concentrations des ions M^+ et M^- seront notées $C^+(x,t)$, $C^-(x,t)$ et la concentration des molécules neutres au sein de la solution est désignée par C_o .

c) Pour une distribution d'ions quelconque définie par la concentration C (x,t), l'équation générale de la diffusion plane s'écrit :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{C}{\theta} \qquad (2)$$

où θ est la durée de vie moyenne des ions.

La distribution des ions positifs dans deux premières phases T_1 et T_2 est régie par cette relation avec des différentes conditions aux limites.

La résolution mathématique d'une telle équation donne des expres--sions complexes dont l'interprétation physique est très difficile. Pour aborder notre problème,dans une première approximation, nous négligerons terme $\frac{C}{\theta}$ de l'équation (2). Cette approximation est justifiée quand la durée de vie des ions θ est très supérieure aux temps T_1, T_2 T_3 de l' excitation électrique, ce qui n'est généralement pas le cas. Néanmoins, du point de vue physique nous pensons pouvoir faire cette approximation en cor--rigeant finalement les résultats car notre but est de rendre-compte de la forme de l'impulsion lumineuse pour vérifier l'hypothèse d'annihilation anion-cation et le rôle de la diffusion sur la cinétique de l'émission lumineuse.

Avec ces hypothèses et approximations nous pouvons donc étudier l'évolution des distributions des ions + et - au voisinage de l'électrode pendant les phases successives d'une cycle d'excitation.

3. Phase anodique

Pendant cette phase les molécules neutres se diffusent vers l'élec--trode et les cations M^+ formés sur celle-ci se diffusent vers la solution d'après la relation de Nerst, la concentration de M^+ à l'origine est maintenue égale à la concentration des molécules neutres de la solution. On a donc une source de concentration à $x = 0$. On peut alors montrer que la distri--bution des cations est donnée par l'expression * :

$$C^+(x,t) = C_o \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (3)$$

* . Note de M.Angel sur la diffusion (1968)

La fonction erfc est définie par l'intégrale :

$$\text{erfc}X = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{X}^{+\infty} e^{-\lambda^2} \, d\lambda$$

Pour $T_1 \ll \theta$, la distribution des ions au temps $t = T_1$ peut être déterminée numériquement et l'allure a la forme indiquée dans la figure 12 a

Cependant pour $t = T_1 \gg \theta$ on atteint un régime permanent; les ions ne peuvent pas dépasser le plan d'abscisse $d = 2\sqrt{D\theta}$.
La distribution des ions positifs entre une source de concentration $C^+ (o,t) = C_o$ et un puit de concentration $C(d,t) = 0$ est linéaire $\left(\frac{\partial^2 C^+}{\partial x^2} = 0\right)$
On la présente sur la figure 12 c

$$C^+(x) = C_o \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad \text{pour} \quad 0 \leqslant x \leqslant d$$

$$C^+(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x \geqslant d$$

Pendant ce régime permanent le flux d'ions positifs qui se diffusent vers la solution est constante et égal à :

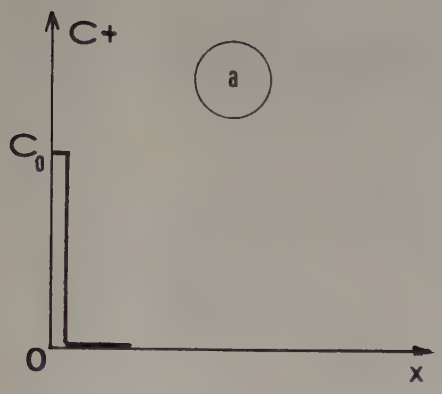
$$\delta_+ = - D^+ \frac{\partial C^+}{\partial x} = D^+ \frac{C_o}{d}$$

Le flux des molécules neutres arrivant sur l'électrode doit être égal au flux δ_+ et le courant limite passant dans la solution est donc

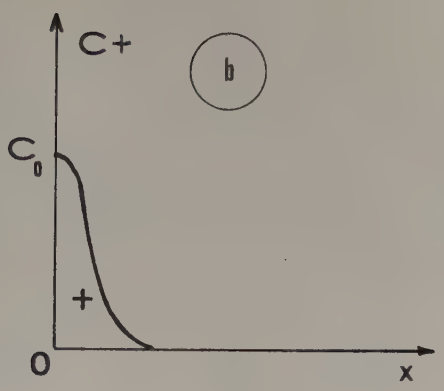
$$i_1 = \frac{e S D^+ C_o}{d}$$

où S est la surface de l'électrode.

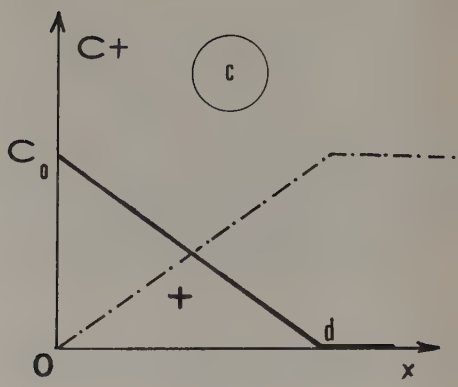
Phase anodique



$T_1 = \varepsilon$

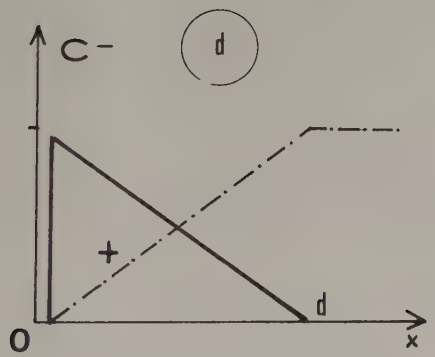


$T_1 < \theta$

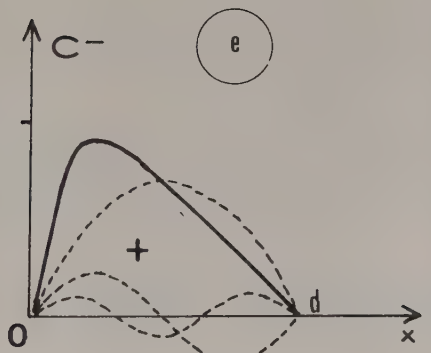


$T_1 \gg \theta$

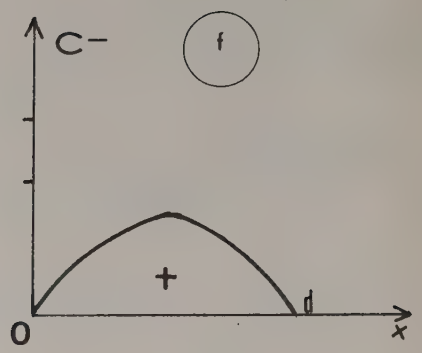
Phase de repos



$T_2 = \varepsilon$

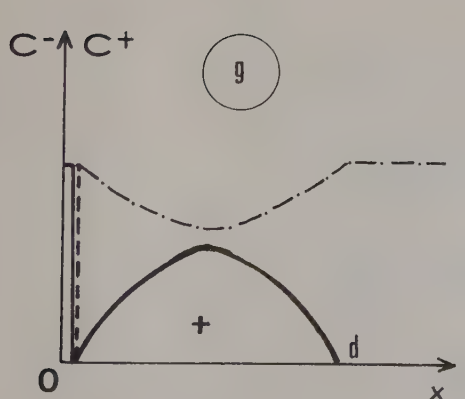


$T_2 < \frac{\theta}{10}$

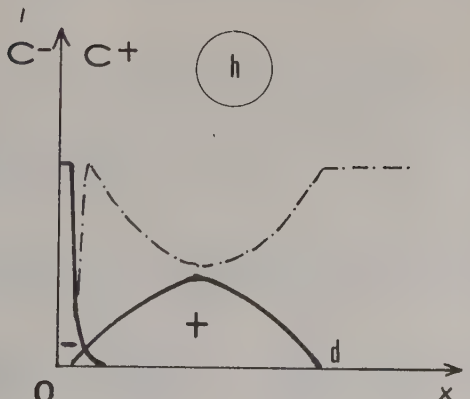


$\frac{\theta}{10} < T_2 < \frac{2\theta}{5}$

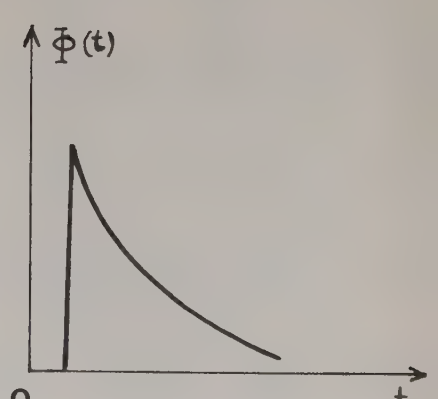
Phase cathodique



$T_3 = \varepsilon$



$T_3 > \tau$



4. Phase de repos T_2 $\quad 0 \leqslant t \leqslant T_2$

On prend le début de cette phase comme origine des temps. Pendant cette phase on impose à l'électrode un potentiel nul. La relation de Nerst indique que la concentration en M^+ à l'origine des abscisses s'annule dès l'établissement du potentiel zéro.

La distribution des ions M^+ au début de cette phase est donc :

$$\begin{cases} C(x,t) = C_o\left(1 - \frac{x}{d}\right) & 0 < x < d \\ C(x,t) = 0 \text{ pour } x=0 \text{ et } x=d \end{cases}$$

On a deux puits de concentration l'un[e] l'origine C(0,t) et l'autre à l'absc[isse] -se d; C(d,t) = 0 , $\forall$ t.

L'évolution de cette distribution peut se traiter en développant la concentration initiale en série de Fourier dans l'intervalle $[0, d]$

$$C(x,0) = \sum_n A_n \sin (k_n x - \varphi_n)$$

On montre alors que la solution de l'équation de diffusion $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ est donnée par l'expression :

$$C(x,t) = \sum_n A_n \exp \left[-k_n^2 D^+ t\right] \sin (k_n x - \varphi_n) \qquad (4)$$

où k_n est la pulsation spatiale de la composante d'ordre n : $k_n = \frac{\pi}{d}$

A_n les coefficients de développement de Fourier

φ_n les facteurs de phase

Les constantes de temps d'amortissement exponentiel sont :

$$\theta_n = \frac{1}{k_n^2 D^+} = \frac{1}{\pi^2} \times \frac{d^2}{D^+ n^2} = \frac{\theta_1}{n^2} \qquad (5)$$

θ_1 est la constante de temps du fondamental $\theta_1 = \frac{d^2}{\pi^2 D^+}$

Le calcul des trois premières constantes d'amortissement montre qu'on peut négliger les harmoniques de rang n 3 :

$$\theta_1 = \frac{d^2}{\pi^2 D^+} = \frac{4D^+\theta}{\pi^2 D^+} \# \frac{2\theta}{5}$$

$$\theta_2 = \frac{\theta}{10} \quad ; \quad \theta_3 = \frac{2\theta}{45}$$

On voit donc que pour $\frac{\theta}{10} < T_2 < \frac{2\theta}{5}$ on peut considérer que tous les harmoniques ont disparu et il reste seulement le fondamental qui est un arche de sinusoïde amorti.

Ordre de grandeur : θ = 1 s ; θ_1 = 400 ms ; θ_2 = 100 ms; θ_3= 44ms

Expérimentalement on a pris des temps de repos T_2 de l'ordre de 5 à 200 ms. C'est pourquoi nous avons représenté la forme de distribution des ions (+) à la fin de la phase de repos par deux figures différentes suivant les valeurs de T_2 par rapport θ :

$$\text{Si } T_2 > \frac{\theta}{10} \Longrightarrow C^+(x,t) = \frac{C_o d}{\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2}{d^2} D^+ t\right] \sin\frac{\pi x}{d}$$

5. Phase cathodique T_3

A l'instant $T_2 + \varepsilon$ On impose une tension négative sur l'électrode La concentration des anions M^- sur l'électrode prend instantanément la valeu C_o et les anions formés diffusent vers la solution. Mais à cause de l'exis--tence des ions positifs formés pendant la première phase et la possibilité d'annihilation entre les ions positifs et négatifs on ne peut plus décrire la distribution des ions négatifs par la loi de la diffusion.

Pour rendre-compte de cette phase, R.Signore * a proposé un modèle

selon lequel la zône d'annihilation forme une tranche infiniment mince d'abscisse a(t) qui se déplace vers la solution à cause de l'inégalité des flux d'ions δ_+ et δ_-. Cette tranche constitue un gouffre de concentration pour les deux paquets d'ions positifs et négatifs et l'intensité lumineuse est proportionnelle au flux δ_+ à l'abscisse a(t) qui est le plus petit des deux flux. Le résultat obtenu par ce modèle est :

$$\phi(t) = \eta D^+ C_o \exp\left[\frac{\pi^2 D^+ T_2}{(d - 2\sqrt{Dt})^2}\right] \qquad (6)$$

où $\phi(t)$ est le flux lumineux

η le rendement de la réaction d'annihilation anion-cation.

Cette formule ne nous semble pas très satisfaisante car en faisant $T_2 = 0$ (cas des signaux carrés) on trouve $\phi = D^+ C_o = c^{te}$, ce qui est contraire à l'expérience; car on obtient toujours une impulsion lumineuse de même forme. Cette anomalie est due à des hypothèses du modèle :

- distribution linéaire des ions négatifs entre x = 0 et x = a(t). Au début de T_3 , a(t) est très petit donc δ_- très grand, par conséquent le courant i doit être très grand. Ceci n'est pas le cas (fig.5)

-calcul de a(t) comme s'il n'y avait pas d'annihilation anion cation.

- distribution de forme sinusoïdale des ions positifs entre les gouffres d'abscisse x = d (fixe) et x = a(t) (variable)

Le modèle que nous proposons est le suivant :

A l'instant $T_2 + \varepsilon$ la concentration des ions négatifs dans la couche de Nerst devient C_o et les ions négatifs diffusent vers la solution . Pendant ce temps les ions positifs continuent à diffuser vers l'électrode La probabilité de rencontre des ions positifs et négatifs est très grande dans la couche de Nerst où la concentration des ions négatifs est très forte, et elle est très faible à l'extérieur.

Donc en première approximation on peut considérer que chaque ion positif

pénétrant dans la couche de Nerst rencontre un ion (-); le flux lumineux $\phi(t)$ est donc proportionnel au flux d'ions (+) arrivant sur celle-ci. On a

$$\delta^{+}_{x=o} = S\,D^{+}\left(\frac{\partial C^{+}}{\partial x}\right)_{o} = D^{+}\,C_{o}\,\exp\left[-\frac{\pi^{2}}{d^{2}}\,D^{+}\,t\right] \qquad (7)$$

Comme $d = 2\sqrt{D\theta}$

$$\delta^{+}_{x=o} = D^{+}C_{o}\,\exp\left[-\frac{2}{4}\,\frac{t}{\theta}\right] \qquad \text{avec} \quad t = T_{2} + t$$

$$\phi(t) = \eta\,S\,\delta^{+}_{x=o} = \eta\,SD^{+}C_{o}\,\exp\left[-\frac{2}{4}\,\frac{t}{\theta}\right] \qquad (8)$$

$$T_{2} < t < T_{2} + T_{3}$$

L'intensité lumineuse décroit exponentiellement avec une constante de temps égale à $\frac{4\theta}{\pi^{2}} \# \frac{\theta}{2,5}$. Il est proportionnel à la concentration du corps actif et du rendement η de la réaction d'annihilation.

V . COMPARAISON ENTRE L'INTERPRETATION ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) – La formule (8) explique bien la partie décroissante de l'impul--sion lumineuse. La constante de temps de l'exponentielle est égale à $\frac{4\theta}{\pi^2}$ $\simeq 1{,}2\ s^{-1}$ ce qui correspond à la valeur limite du coefficient α pour $T_1 \geqslant 4$ de l'expérience.

La dépendance de ce coefficient en fonction de T_1 quand celui-ci est plus petit que la durée de vie θ des cations peut être rendu-compte de la façon suivante :

Comme $T_1 \ll \theta$ l'abscisse du plan le plus éloigné de l'électrode que les ions peuvent atteindre est alors $d = 2\sqrt{DT_1}$. Si on suppose que la fonction de distribution des cations soit toujours décomposable en série de Fourier entre l'abscisse 0 et l'abscisse d , le flux des cations arrivant sur l'électrode sera donné par l'expression (7) dans laquelle on remplace d par $2\sqrt{DT_1}$. On obtient dans cette approximation :

$$\phi(t) = \eta S\delta_o^+ = \eta SD^+C_o \exp\left[-\frac{\pi^2}{4T_1}t\right] \qquad (9)$$

d'où $\alpha = \frac{4T_1}{\pi^2}$ donc : $\alpha \nearrow$ quand $T_1 \nearrow$ jusqu'à la valeur limite $\alpha = \frac{4\theta}{\pi^2}$ quand $T_1 \geqslant \theta$

– Dès 1966 F.Felberg a essayé de traiter le problème de diffusion en écl par la méthode de simulation digitale à l'aide d'un calculateur; La formule numérique qu'il obtient est la suivante :(avec $T_2 = 0$)

$$\log \omega = -1{,}45\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{1/2} + 0{,}71 \qquad (10)$$

dans laquelle $\omega = \frac{\phi\sqrt{T_1}}{\eta SC_o\sqrt{D}}$; ϕ étant le flux lumineux en moles de photons par seconde.

En transformant cette formule on obtient :

$$\phi(t) = \frac{\text{cte}\ \eta\ SC_o \sqrt{D^+}}{\sqrt{T_1}} \exp\left[-1{,}45\sqrt{\frac{T_3}{T_1}}\right] \qquad (11)$$

Les détails du technique de calcul de Felberg n'ont pas été développés par l'auteur dans son article. Cependant si la formule (11) peut rendre-compte de la partie décroissante de l'impulsion lumineuse (exp de $\sqrt{T_3}$) à notre avis, elle n'est pas satisfaisante du point de vue physique à cause du terme $\frac{1}{\sqrt{T_1}}$.

En effet, suivant cette formule si on garde le rapport $\frac{T_3}{T_1}$ constante (exp = constante) et diminuer les valeurs de T_1 on obtiendra alors des impulsions de plus en plus grandes. Ce qui est contraire à l'expérience.

b) Le temps τ' correspond, suivant le modèle proposé, au temps de disparition des ions négatifs restant, au moment de coupure de l'excitation T_3 , en dehors de la couche de Nerst. L'épaisseur $d^-(t)$ de cette couche d'ions négatifs serait égale à $2\sqrt{D\ (T_3 - \tau)}$ s'il n'y avait pas d'ions positifs L'existence de ceux-ci introduit, en première approximation, un coefficient $k \ll 1$ sur l'épaisseur d^- car les flux δ_- et δ_+ sont voisins (courants voisins dans les deux phases.) Dans cette hypothèse :

$$d^- = k\ 2\sqrt{D^-\ (T_3 - \tau)}$$

On aura donc

$$\tau' \# \frac{(d^-)^2}{2\ D^-} = \frac{4k^2}{2}\ (T_3 - \tau)$$

La relation expérimentale est $\tau' = 0{,}01\ (T_3 - \tau)$

L'accord entre la théorie et l'expérience impose une valeur de k définie par la relation :

$$\frac{4\,k^2}{\pi^2} = 0{,}01 \quad \Longrightarrow \quad k^2 = \frac{^2 0{,}01}{4} = 2{,}5.\ 0{,}01$$

Ce qui donne $k \simeq 1{,}5 \times 0{,}1 \ \# \ 0{,}15$

A notre avis, l'ordre de grandeur du coefficient k correspond à la condition prévue ($k << 1$). La valeur théorique de k peut être obtenue en faisant la moyenne du rapport $\frac{\delta_- - \delta_+}{\delta_-}$ pendant la durée ($T_3 - \tau$).

c) Si le modèle simple qu'on vient de présenter permet d'expliquer la décroi-sance de l'impulsion lumineuse elle est cependant incapable de rendre-compte du retard et ses comportements en fonction des paramètres de l'excitation . De même elle n'explique pas pourquoi pour certaines valeurs de T_2 le flux lumineux total est optimal (§ 3 c et d). Ce sont ces questions qu'on consi-dérera ci-dessous .

VI . ORIGINE DU RETARD

Une interprétation du retard de l'impulsion lumineuse en écl a été proposée par R.Signore. Elle repose sur deux hypothèses et se résume en ceci:

★ Hypothèses

- L'annihilation entre un anion (M^-) et un cation(M^+) donne une molécule à l'état triplet excité $^3M^*$ puis l'annihilation triplet-triplet conduit à une molécule à l'état singulet excité $^1M^*$ qui est responsable de l'émission écl.

- Les triplets sont désactivés s'ils rencontrent des cations M^+ Ces cations sont paramagnétiques et le processus de désactivation est analogu à celui observé par l'Oxygène (O_2). Autrement dit les ions positifs peuvent jouer deux rôles contradictoires .

★ Interprétation

- Le retard est dû à l'excès d'ions positifs au début de la 2^{è} phase. La conséquence immédiate de l'interprétation précédente est le rôle dissymétrique des phases d'excitation (§IC): Pour un cycle d'excitation la luminescence apparait seulement si la deuxième phase d'excitation est cathodique. Si elle était anodique, la luminescence sera bloquée par l'excès d'ions positifs car $\delta^+ \gg \delta^-$.

Cependant en 1970 nous avons trouvé l'origine de dissymétrie des électrodes observée par R.Signore. Par conséquent, l'interprétation n'est plus valable car elle repose expérimentalement sur cette dissymétrie.

Pour comprendre l'origine du retard, nous avons fait l'expérience suivante :

a) Expérience : Pour éliminer l'influence de la double couche de l'électrode de travail, on " dédouble " celle-ci:

elle est constituée maintemant de deux fils de platine de la forme indiquée sur la figure 13; l'écartement entre deux fils est inférieur à 0,1m et leur isolement est vérifié à l'ohmètre.

Sans excitation les deux électrodes sont en l'air.

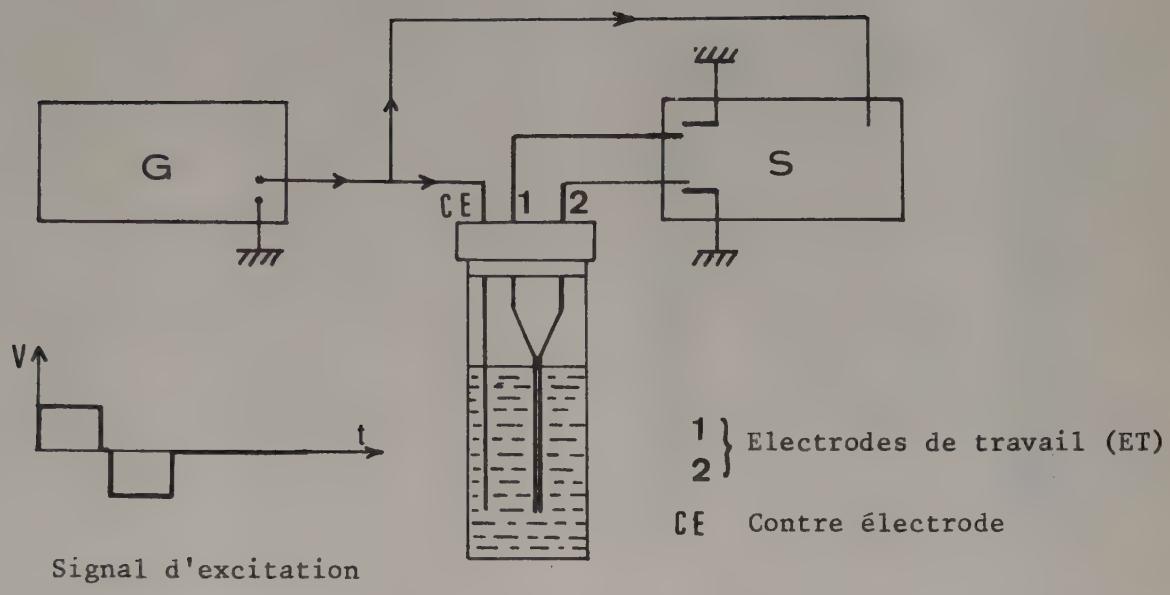


Fig.13

Un système électrique utilisant deux relais mécaniques et commandé par le même signal d'excitation électrique permet de commuter rapidement les fils 1 et 2 :

- Pendant la première phase d'excitation (1) est relié à la masse,on y forme des cations M^+ ,(2) est en 1'air.

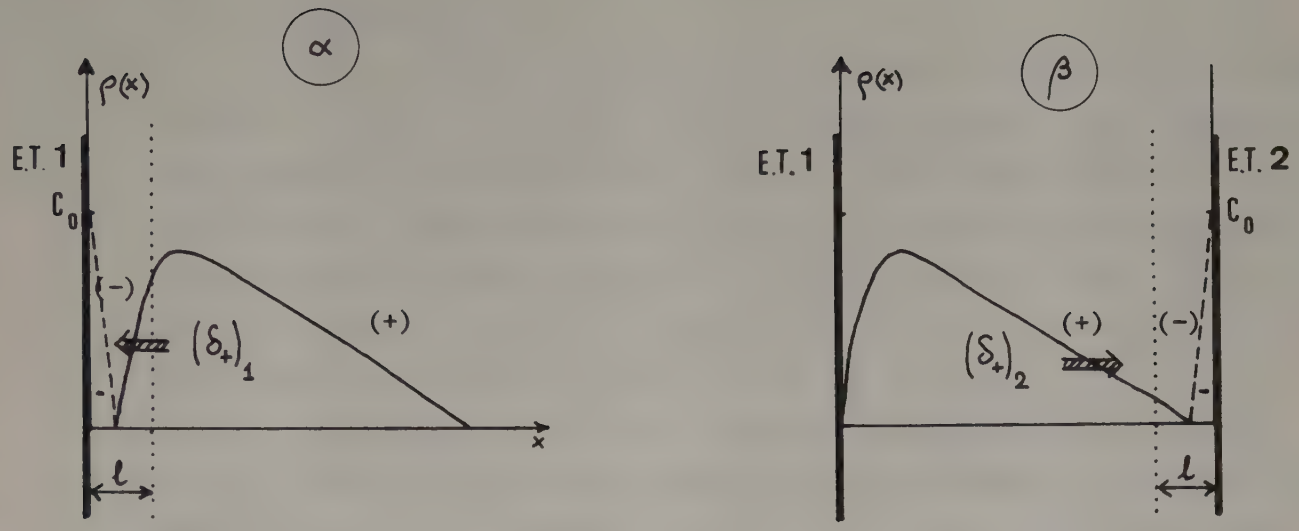
- Pendant la deuxième phase d'excitation (2) est relié à la masse,on y forme des anions M^- ,(1) est en 1'air.

L'expérience a été faite de la façon suivante:

α) Dans une première du retard τ on n'utilise pas 1'électrode 2 ,1'électrode 1 étant relié directement à la masse,on relève le retard de 1'impulsion lumineuse sous 1'excitation d'un signal électrique avec $T_1 = T_3 = 5$ s; $T_2 = 5$ ms; $T_4 = 10$ s; $V\pm = 3{,}5$ V .

On trouve un retard $\tau_1 = 200$ ms.

β) On utilise maintenant deux électrodes 1 et 2 avec leur système de commutation,1'excitation électrique est toujours la même .On constate que 1'impulsion lumineuse est plus faible (facteur 1/4) et le retard n'est plus que 25 ms. $\tau_2 = 25$ ms.



Distributions des ions au début de la deuxième phase d'excitation

Fig. 14

b) De cette expérience on déduit deux résultats:

- La luminescence a lieu en solution et non sur l'électrode car on a pu l'obtenir dans l'espace comprise entre 2 électrodes différentes en créant sucessivement sur celles-ci des ions de signes contraires du corps actif (partie β de l'expérience).

- La réduction important du retard (de 200 ms à 25 ms) indique que l'on doit rechercher son origine dans les phénomènes se produiant dans les couches internes entourant l'électrode (couches de Helmholtz et de Nerst). La différence entre les deux cas α et β est celle des distributions des ions au début de la deuxième phase d'excitation. Ces distributions sont représentées schématiquement sur la figure 14 où on voit que dans le premier cas (α) le flux d'ions positifs qui se précipitent sur l'électrode (où se forment des ions negatifs) est plus grand que celui du deuxième cas (β):

$$(\delta_+)_1 > (\delta_+)_2 \quad \text{entraine} \quad \tau_1 > \tau_2$$

c) Interprétation :

Compte-tenu de tous les résultats expérimentaux sur le retard nous proposons l'interprétation suivante:

x Hypothèse.

- L'annihilation anion-cation conduisant à l'émission d'un photon ne peut se produire qu'à partir d'une certaine distance 1 de l'électrode. Cette hypothèse est basée sur un résultat d'une étude théorique de R.A. Marcus suivant lequel les molécules excitées peuvent être désactivées au contact d'une électrode sous tension. (L'auteur démontre aussi que le transfert d'électron entre une électrode et une molécule en solution ne conduit jamais directement à un état excité de celle-ci).

La distance 1 peut être estimée expérimentalement à $2\sqrt{D\tau_{min}}$ où τ_{min} est le retard minimum observé expérimentalement ($\simeq$ 5 ms); ce qui donne comme ordre de grandeur $1 = 2\sqrt{D\tau_{min}} \# 3.10^{-4}$ cm. Cette distance correspond à l'épaisseur hta de la couche de Nerst entourant l'électrode.

x Origine du retard.

- Le retard correspond au temps nécessaire aux anions pour arriver dans la "zône de réaction" située à la distance $x \geqslant 1$ de l'électrode.

x Explication des résultats expérimentaux.

Le schéma d'une double couche admis actuellement est représenté sur la figure 15. L'échange électronique entre le métal et une molécule (ou ion) arrivant à l'intérieur du plan externe de Helmholtz se fait instantanément (constant de transfert $k \geqslant 10^{10}$ s^{-1}). Mais la relation d'équilibre de Nerst (Voir p.29) ne s'établit pas avec la même vitesse comme on l'a supposé dans le modèle simple (§ IV 3) car la diffusion des ions est limitée et il faut un certain temps pour que les ions s'écartent de l'électrode,et que d'autres arrivent sur celle-ci.

Deux cas alors peuvent se présenter pour la deuxième phase :

1. S'il n'y a pas d'ions positifs dans la couche de Nerst,le temps nécessaire que prennent les anions (formés sur l'électrode) pour s'écarter de l'électrode d'une distance 1 est de l'ordre de 5 ms,ce qui correspond au retard minimum de l'impulsion lumineuse.

2. Du fait de la présence et de la diffusion des ions positifs vers l'électrode un certain nombre d'ions négatifs sont détruits par anni-

négatifs vers la "zône de réaction" s'en trouve ralentie , d'où l'appa-rition du retard τ .

L'interprétation qualitative des résultats expérimentaux est alors aisée :

- Figure 10 a : Le retard augmente avec T_1 et tend vers une limite car le flux d'ions positifs diffusant vers l'électrode (donc s'oppose à la progression des ions négatifs) augmente avec T_1, et tend aussi vers une limite quand T_1 est supérieur à la durée de vie des ions positifs.

- Figure 10 b : Le retard diminue avec T_2 et tend vers une limite qui est τ_{min} car le flux d'ions positifs diminue exponentiellement avec T_2.

- Figures 10 c&d : elles correspondent à l'influence du courant passant dans la solution c'est à dire le taux de formation des ions sur l'électrode ; le mécanisme du retard restant le même. Il est à remarquer que la deuxième zône de croissance de la courbe de la figure 10c corres-pond à la décharge de l'électrolyte de base donnant des ions positifs qui intervient dans le retard de l'impulsion lumineuse par le même méca-nisme.

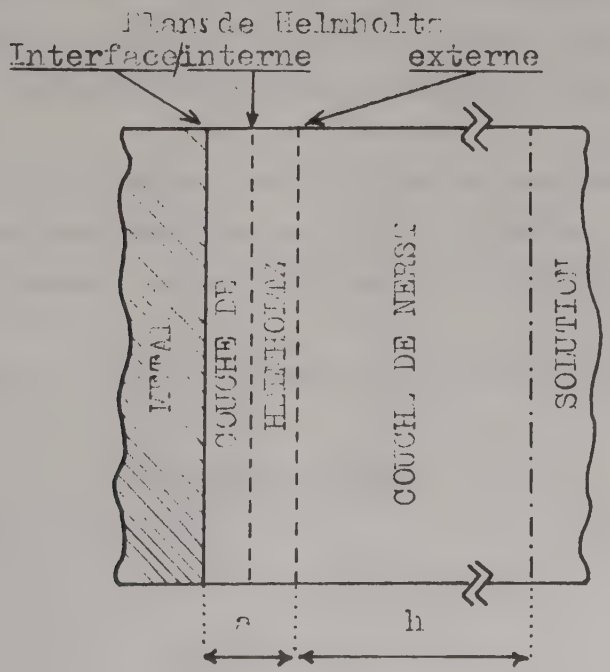


Fig.15

I.C- PHENOMENES PARTICULIERS

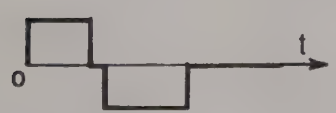
I. RÔLE DISSYMETRIQUE DES DEUX PHASES D'EXCITATION

■ Au cours des expériences de l'écl des solutions contenant le BrTEA comme électrolyte on a constaté que la luminescence n'apparait que pendant la phase cathodique de l'excitation. Autrement dit l'émission lumineuse ne se produit sur l'électrode que quand celle-ci passe du potentiel positif (oxyda--tion) au potentiel négatif (réduction); l'inverse ne donne pas de luminescenc quelque soient les conditions d'excitation électrique (signaux périodiques ou non,durée des temps d'excitation...)

■ En utilisant six électrolytes et trois solvants différents on constate que ce phénomène particulier n'est observable que dans le cas des solutions contenant des ions Br^- provenant de l'électrolyte (BrTEA,ou BrTBuA) Ceux-ci sont oxydés à l'électrode pour des tensions très faibles ($\simeq$ 0,4 V/esc déterminées par la polarographie). Par conséquent on peut avancer l'explicatio suivante :

Pendant la phase positive on oxyde en même temps les ions Br^- à Br. Suivant que la deuxième phase est positive ou négative, les ions et molécules qui se présentent pendant cette phase sont les suivantes:

1er cas : Le potentiel de l'électrode passe du positif au négatif



1ère phase positive	2è phase négative	
Br , M^+	Br^- M^-	M^+ , TE

2è cas : Le potentiel de l'électrode passe du négatif au positif

1ère phase négative	2è phase positive	
TEA , M^-	Br, M^+	M^- , TEA

Dans le tableau précédent on voit que la présence de Br dans le deuxième cas est responsable de l'absence de l'émission lumineuse. Ce blocage est dû probablement à la désactivation des états excités (M^* ou M_2^*) par Br. En effet, l'ion Br^- est diamagnétique mais Br est paramagnétique et de plus accepteur d'électron. Le mécanisme de désactivation des états excités des molécules organiques par les molécules paramagnétiques et acceptrices d'électron a été mise en évidence par G.Porter et M.R.Wright dès 1959 , et il a été étudié théoriquement par plusieurs auteurs, notamment par J.N.Murrel et G.S.Hoijtink (1960). Le même mécanisme peut donc intervenir ici et conduit au phénomène observé. On a vérifié expérimentalement que l'introduction d'une très petite quantité de Br_2 dans toute solution écl fait disparaitre complètement l'émission lumineuse (Br_2 introduite sous forme de vapeur).

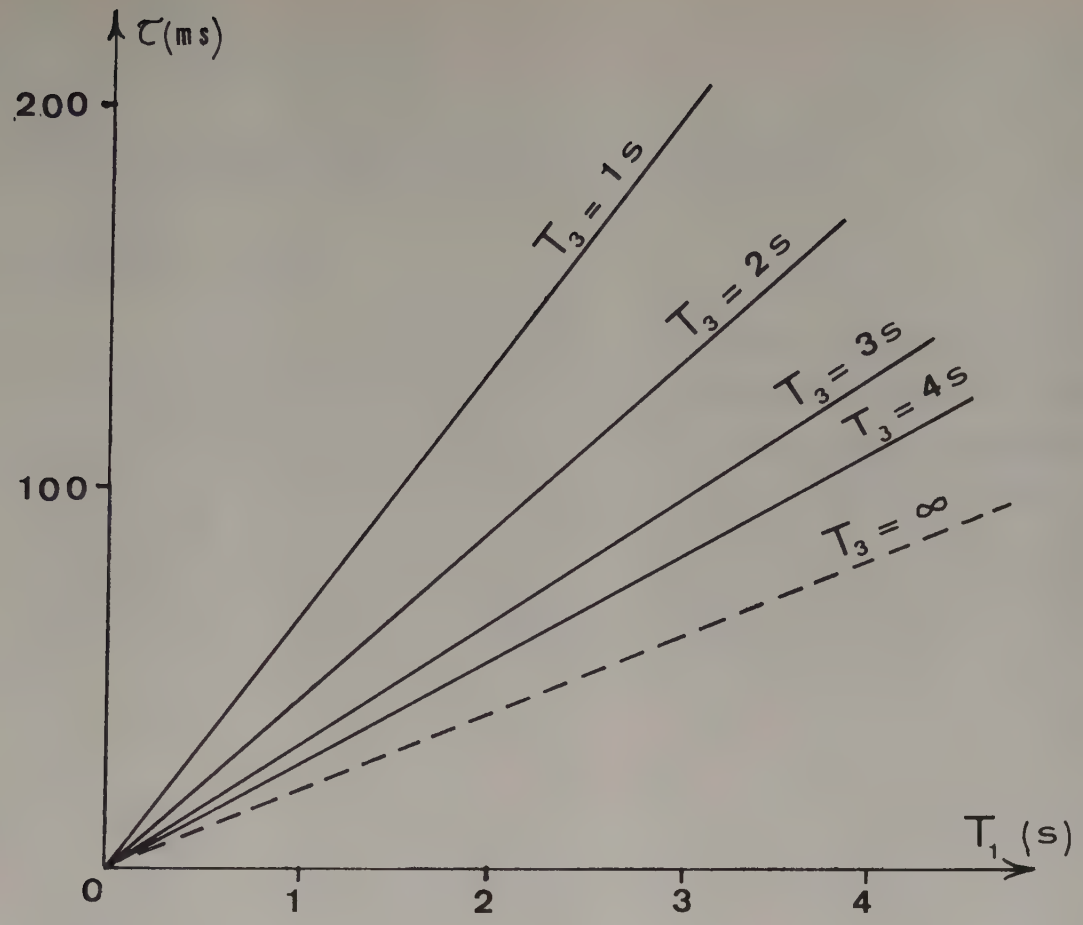
II . EXCITATION PERIODIQUE

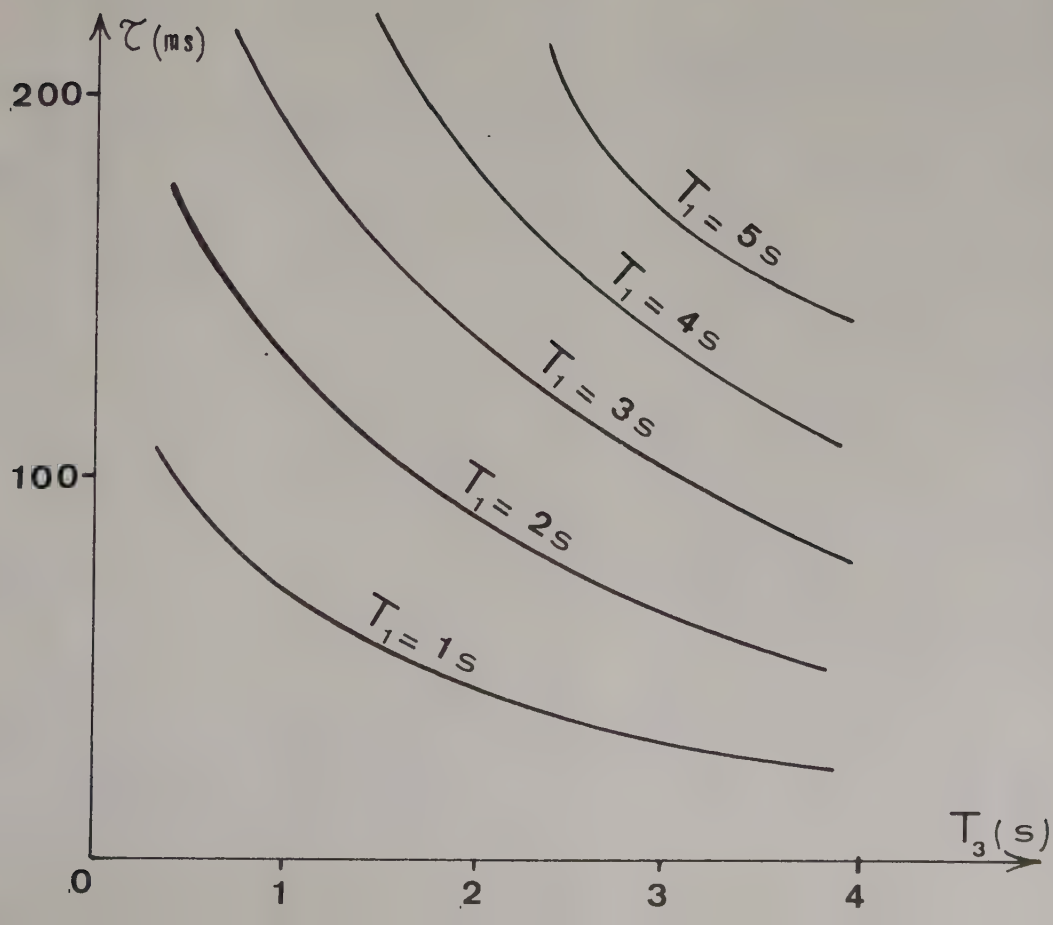
1) Influence de l'excitation périodique sur les caractéristiques de l'impulsion lumineuse. ($T_4 = T_3$)

La forme de l'impulsion lumineuse et sa décroissance ont même allure que celles de l'excitation non périodique. Cependant le retard dépend maintenant de T_4 et de T_3 car chaque phase cathodique agit sur la phase anodique qui la suit.

Les courbes de la figure 16 donnent les résultats obtenus à T_1 et T_3 variable et la figure 17 pour T_2 et T_4 variables.

A T_1 constant le retard tend vers une limite lorsque la durée T_3 de la phase cathodique augmente. Il existe une droite limite dans le faisceau


τ(ms)
200
100
0
1
2
3
4
T1 (s)
T3 = 1s
T3 = 2s
T3 = 3s
T3 = 4s
T3 = ∞


τ(ms)
200
100
0
1
2
3
4
T3 (s)
T1 = 5s
T1 = 4s
T1 = 3s
T1 = 2s
T1 = 1s

de droites obtenués pour T_3 constant et T_1 variables.

2) Fréquence limite

La fréquence d'excitation max imale que l'on peut utiliser est de l'ordre du kilohertz. L'intensité lumineuse est optimale pour des fréquences de l'ordre de 100 Hz. Ceci s'explique par le fait que quand on augmente la fréque-ce au delà de cette limite les ions n'ont pas le temps de diffuser hors de la double couche. Tous les ions formés pendant une phase sont détruites électrochimiquement pendant la phase qui suit, par conséquent les réactions d'annihilation n'a pas eu lieu et on n'obtient plus de luminescence.

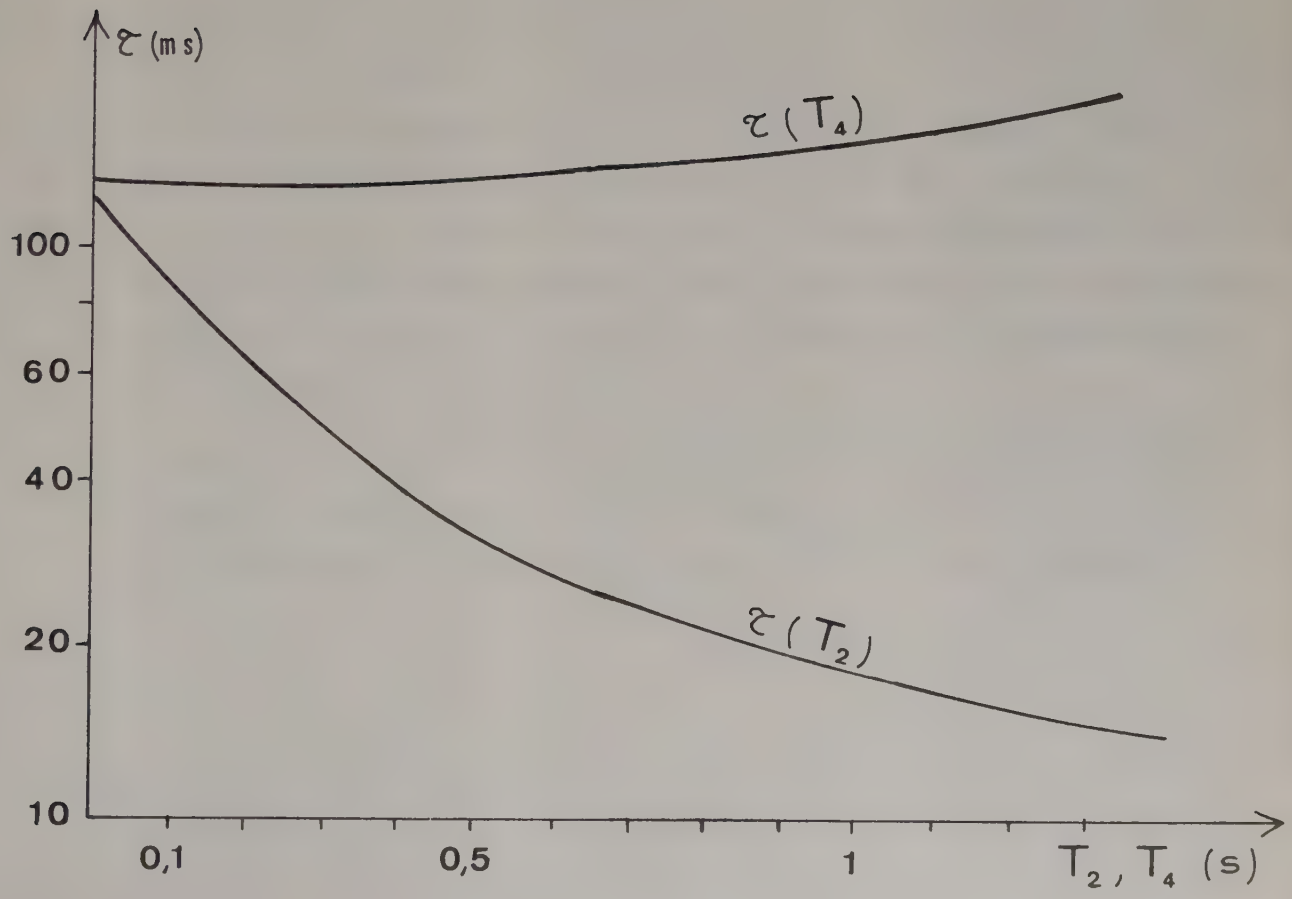


Fig 17

CHAPITRE II

ETUDE SPECTROSCOPIQUE : INTENSITE ET SPECTRE DE LA LUMIERE EMISE

oooooooo

L'analyse de la lumière émise et l'étude des propriétés spectroscopiques des solutions écl constituent une partie importante de notre travail sur ce phénomène. Dans ce chapitre on étudie d'abord l'influence de différents paramètres tels que concentration,rendement de fluorescenc électrolyte,solvant...sur l'intensité émise en écl. Ensuite,pour chaque solution écl,on compare le spectre de la lumière émise avec les spectres de fluorescence relevés avant et après l'expérience. Cette comparaison permet de distinguer trois familles de corps ayant des comportements différents vis-à-vis de l'écl.

Dans la deuxième partie du chapitre,on étudie les phénomènes de transfert d'excitation et de renforcement de l'écl que présentent les solutions contenant deux substances luminescentes. On souligne dans l'interprétation proposée,le caractère original de ces phénomènes.

oooooooo

II.A - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La faiblesse de la lumière émise par des solutions écl rend les relevés de spectres très délicats. On a constaté qu'il est impossible d'analyser cette luminescence avec le spectrographe à réseau et un monochromateur Desvignes plus lumineux est utilisé à sa place.

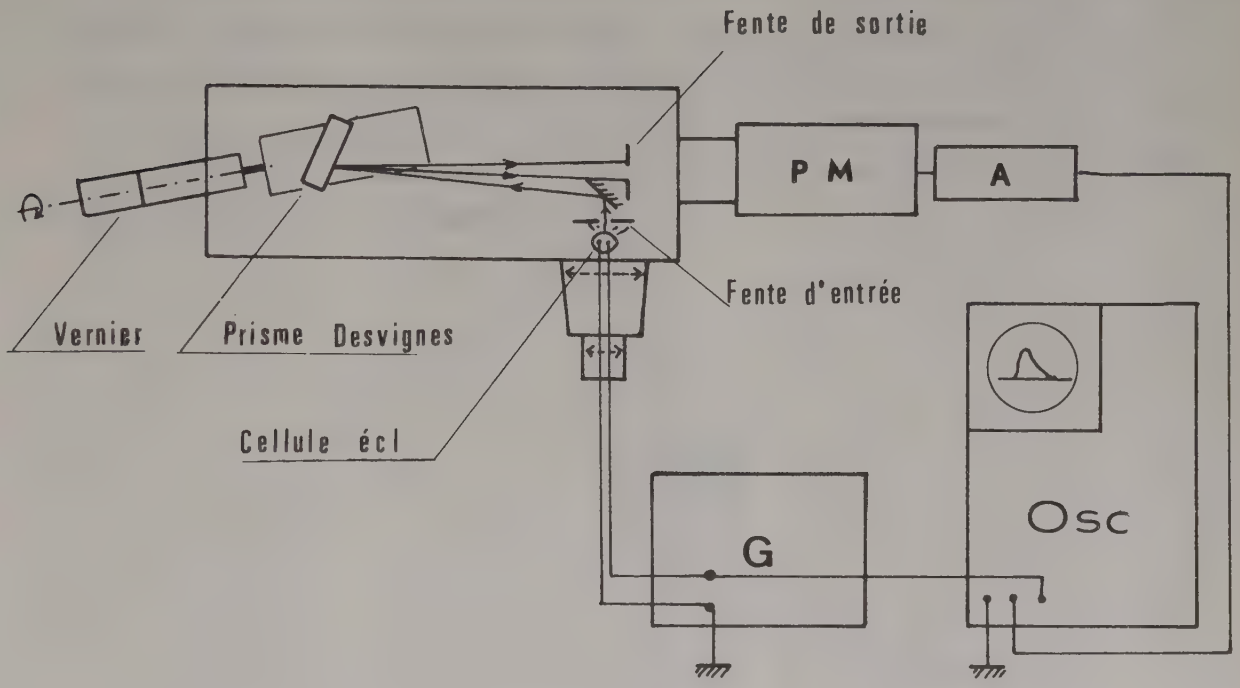
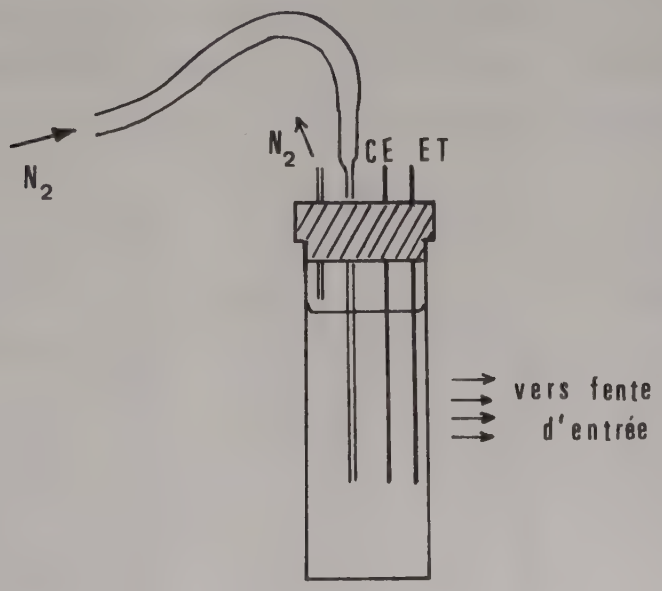


Fig 1

Pour réduire encore la perte de lumière, l'optique d'entrée du monochromateur est supprimée et on règle la position de l'électrode de travail vis-à-vis de la fente d'entrée de la façon suivante : On utilise une solution contenant du 9,10 diphénylanthracène (DPA) dont le spectre écl peut être relevé avec l'optique d'entrée du monochromateur et on positionne le support de la cellule écl de telle manière que le spectre obtenu quand on supprime le système optique à l'entrée coïncide exactement avec celui obten en présence de celui-ci.

- le photomultiplicateur (XP 1002) est muni d'un amplificateur dont le gain en tension est égal à 27.
- l'excitation électrique forme une suite de créneaux rectangulaires périodiques comme dans l'étude de la cinétique de la luminescence avec $T_1 = T_3 = 50$ ms, $T_2 = T_4 = 1$ ms, $V\pm$ varie de 3 à 5V suivant le corps étudié.
- les autres conditions expérimentales sont :
  - . distance des électrodes 4 mm
  - . solvant : le DMF pour spectroscopie
  - . électrolyte de base : le ClTBuA ou PTBuA en 10^{-2}M.
  - . corps luminescent en concentration variable.
  - . barbotage de l'azote pendant une demi-heure avant chaque mesure
  - . chaque relevé a été répété 2 ou 3 fois avec des solutions fraiches
  - . après chaque manipulation la cellule et ses électrodes sont lavés avec de l'acide nitrique dilué puis avec de l'acétone et enfin rincés avec de l'eau distillée avant d'être séchés dans une étuve à 140°C.

A une longueur d'onde sélectionnée par la position du vernier du monochromateur on observe sur l'oscilloscope une impulsion lumineuse dont on relève l'amplitude maximale.



Cellule utilisée pour les relevés de spectres
(vue de profil, échelle 1)

Fig 2

II B - SOLUTION NE CONTENANT QU'UN SEUL CORPS LUMINESCENT

I. Intensité de l'écl

1) Observations générales :

Par son mécanisme, l'écl fait intervenir à la fois les propriétés électrochimiques et photophysiques de la molécule fluorescente. Par conséquent, pour plusieurs corps d'une même famille, l'intensité d'émis-sion est une fonction à la fois du rendement de fluorescence et de la stabilité des ions dans le milieu considéré.

. Si on utilise des excitations électriques rapides (par exemple de fréquence 100 Hz) de telle manière que l'influence des durées de vie des ions soit réduite on observe que l'écl augmente avec le rendement du corps actif cependant il n'y a pas de correspondance simple. Le tableau suivant donne l'intensité relative de plusieurs aromatiques plans par rapport à celle du rubrène dont l'intensité est prise comme unité (parce que le rendement de fluorescence du rubrène est aussi très voisin de 1)

Tableau 1

Substances	Rendement de fluorescence	Intensité relative de l'écl.
Anthracène	0,36	0,04
Phénanthrène	0,10	0,02
Tétracène	0,21	0,03
1,2 Benzathracène	0,20	0,03
Pyrène	0,32	0,01
Chrysène	0,14	0,05
Pérylène	0,94	0,12
Rubrène	1	1
9,10Diphénylanthracène	0,80	0,6

L'influence de la stabilité des ions se manifeste par les faits suivants :

a) Comme les cations (M^+) sont généralement beaucoup plus instables que les anions (M^-) dans le milieu liquide, (la stabilité des ions est déterminée par des méthodes électrochimiques notamment par la voltamétrie cyclique) on a observé que l'intensité obtenue quand on crée les anions en premier , par une excitation monocycle, est plus grande que celle obtenue quand on crée les cations en premier (fig. 3 : $I_1 > I_2$)

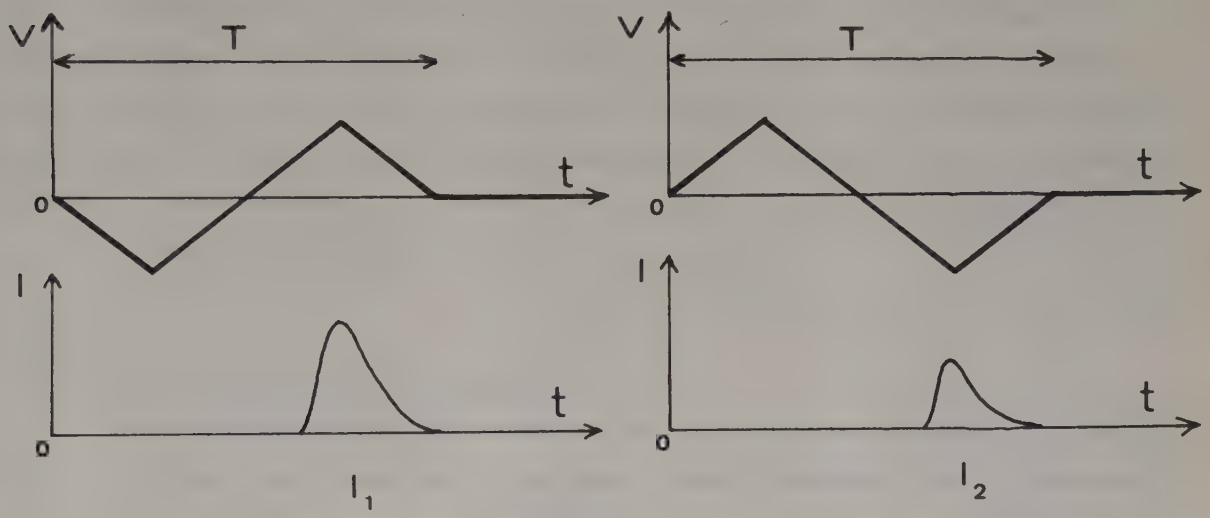


Fig 3

Par exemple pour le rubrène le rapport I_1 / I_2 dépend de la période T de l'excitation de la façon suivante :

T_3 s	$\leqslant 8$	10	14	22	38
I_1 / I_2	1	1,2	2	3,6	5

Ce résultat s'interprète qualitativement par les durées de vie des ions du rubrène : d'après Hercules et coll. la durée de vie du cation RU^+ dans le DMF est d'environ 3s tandis que celle de l'anion RU^- est de l'ordre de 10s.

On a ainsi utilisé une excitation monocycle de forme rectangulaire (celle du chapitre I.1) et augmenté le temps de repos T jusqu'à la

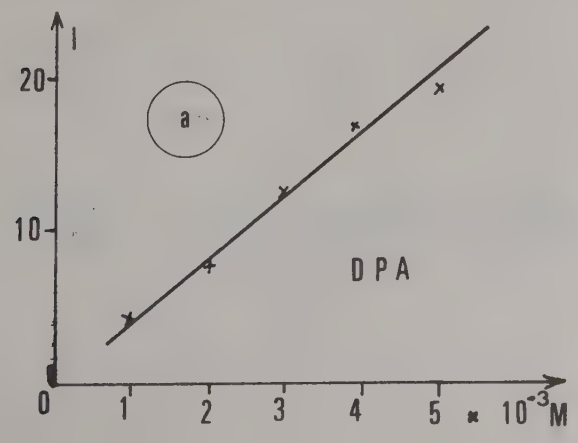
disparition du signal lumineux comme méthode d'estimation des durées de vie des ions en écl. Cependant l'expérience montre que d'une part, la diffusion des ions intervient et d'autre part, quand T_2 est grand, les phénomènes lumineux secondaires sont de même ordre de grandeur que le phénomène principal, et il est difficile de déterminer exactement le moment de disparition du phénomène principal.

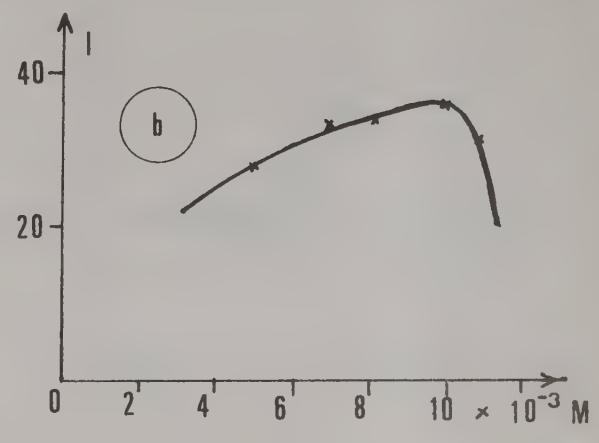
b) Zweig et coll. ont illustré aussi l'influence essentielle des stabilités des ions en écl par l'expérience sur deux isomères du tétraphénylisobenzofurane (TPI) : le 1,3,5,6 TPI et le 1,3,4,7 TPI dont les rendements de fluorescence respectifs sont 0,84 et 0,5. L'intensité d'écl la plus intense est obtenue avec le dernier dont le rendement est le plus faible. Elle est égale à 10 fois celle obtenue avec le premier. Cela est dû au fait que le cation de l'isomère 1,3,5,6 est très instable (durée de vie $\simeq$ 0,1s) tandis que le cation de l'isomère 1,3,4,7 est modérément stable (durée de vie $\simeq$ 1s), les anions des deux isomères étant tous les deux très stables (durée de vie $\simeq$ 10s).

2) Influence de la concentration :

L'intensité augmente linéairement avec les concentrations (fig.4a) Pour la plupart des substances que nous avons essayées, cette augmentation n'est limitée que par la solubilité de la substance dans le solvant utilisé. Dans le diméthylformamide, la concentration maximale du corps actif n'est que de l'ordre de $5,10^{-3}$M.(Il est à noter que pour le 1,3 di-p-anisyl 4,7 diphénylisobenzofurane, A.Maurer et coll. ont obtenu une courbe I = f(C) présentant un maximum au voisinage de 10^{-2}M (fig.4b).

C'est pour cette raison que le phénomène d'autoblocage de l'écl ne peut être obtenu, en saturant les solutions par le corps luminescent, contrairement au phénomène d'autoblocage de fluorescence sous l'excitation optique





3) Influence du solvant

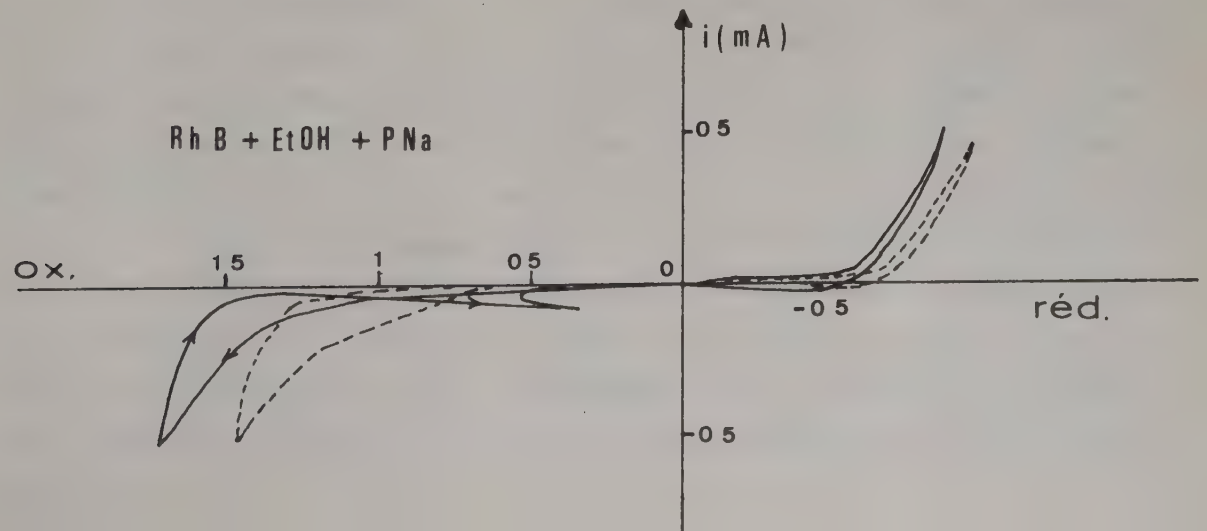
⊙ Peu d'éutdes ont été faites sur l'influence du solvant dans le mécanisme de l'écl. On l'a cherché empiriquement parmi les solvants usuels de l'électrochimie. Les trois solvants les plus utilisés sont le diméthylformamide, l'acétonitrile, et le benzonitrile. Nous avons comparé les intensités de l'écl du rubrène dans ces trois solvants, soumis à une même excitation électrique ; l'électrolyte de base étant le perchlorate de tétrabutylammonium. De ce point de vue ils se classent dans l'ordre :

$$(B.N.) > (DMF) > (A.N.)$$

Ce résultat s'interprète par la stabilité relative des ions dans ces trois solvants :

En effet Chang et coll. (1969) et Visco et coll. (1969) ont montré que dans le BN la stabilité des ions RU^+ est plus grande que dans les autres solvants. De même que Phelps et coll. (1967) ont montré que dans AN la stabilité des ions est très faible.

⊙Nous avons essayé d'autres solvants tels que l'acétone, l'éthanol , le méthanol, le nitrobenzène, le xylène. Aucune luminescence n'a été ob--servée. Pour comprendre ce résultat on a relevé les polarogrammes du rubrène avec ces solvants. Les courbes obtenues montrent que l'oxydation et la réduction de ces solvants se produisent avant celles du corps actif et la formation des complexes donnent aux relevés polarographiques des formes complexes non interprétables par la théorie traditionnelle de la polarographie (fig. 5)



Les autres solvants qui ont été essayés avec succès en écl sont :

Solvants	Auteurs
. Diméthylsulfite Propylène carbonate 1,2 Diméthoxyéthane Triméthylacétonitrile	A.Zweig, G.Metzler, A.Maurer et B.Roberts. L'écl est plus faible comparée avec celle dans le DMF.
. Chlorure de méthylène	J.Philips, KSV Santhanam,A.J.Bard
. Tétrahydrofurane Méthyl pyrolidone Dioxane	E.A.Chandross, F.Sonntag,R.Visco

4) Influence de l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte de base est imposé par la position des murs polarographiques correspondant à l'oxydation de l'anion et à la réduction du cation de l'électrolyte (cf.Chapitre I)

Le sel le plus utilisé est le perchlorate de tétrabutylammonium; d'autres sels utilisés par différents auteurs sont: le bromuretétraéthyl-ammonium, le bromure tétrabutylammonium, le chlorure ou iodure de tétrabutylammonium.

Cependant, à notre avis, l'utilisation des sels contenant des ions I^-, Br^-, Cl^- est peu conseillé car l'oxydation de ses ions se produit pour des potentiels respectifs de +0,4, +0,8, et +1,2V. Br_2, Cl_2, I_2 sont des oxydants qui peuvent par conséquent interagir avec des anions M^- créant pendant la phase cathodique. Nous avons fait l'expérience en utilisant une tension d'excitation électrique élevée ($\pm$ 7V) de manière à créer en même temps ces oxydants. La luminescence sur la phase cathodique observée est 10 fois plus grande avec le ClTBuA qu'avec le BrTBuA. Cette grande différence peut s'expliquer, du moins en partie, par le fait que Cl_2 est un oxydant plus puissant que Br_2. L'utilisation des sels PTBA, PTEA donnent des intensités lumineuses voisines et un peu supérieures à celle obtenue avec PNa.

5) Influence des impuretés

L'écl est très sensible à la présence de l'oxygène en solution. Un barbotage de l'azote améliore les performances de la solution (intensité et durée de vie). D'après Landsbury et coll. , la présence d'Oxygène en concentration 5.10^{-5}M dans une solution AN + RU réduit le rendement quantique d'un facteur 15.

L'action de l'eau est moins violente que celle de l'oxygène. L'intensité de la luminescence n'est sensiblement pas modifée lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'eau à une solution pure.

L'effet d'autres impuretés est difficile à connaitre. Nous avons attribué l'origine de l'écl par préannihilation à ces impuretés car étant donné une concentration relative plus ou moins faible du corps fluorescent ($\ll 10^{-3}$M), une impureté en concentration 10^{-5}M peut être à l'origine de la faible émission observée (environ 100 fois plus faible).

A notre avis, l'effet des impuretés a été souvent exagéré dans des publications, notamment dans celle de Hoffmann, Maricle et Maurer en 1968 Ceci explique le peu d'amélioration de performance après des purifications très poussées.

6) Influence des électrodes

Le métal qui donne les meilleurs résultats est le platine. On constate que l'écl apparaît également sur le mercure et sur l'or avec une intensité beaucoup plus faible. Hercules (1966) a utilisé un film d'oxyde d'étain semi-transparent.

Aucune luminescence n'a pu être observée sur le cuivre, le tungstène le tantale, le magnésium et l'argent. Cela est dû probablement à la formation des couches d'oxyde métallique sur ces métaux au cours de l'électrolyse et les phénomènes d'oxydo-réduction ne se produisent plus comme dans le cas du platine.

II. Spectre émis

1) Distinction en différentes familles

Avec le dispositif décrit au début du chapitre nous avons relevé les spectres écl des corps suivants : anhtracène, phénanthrène, tétracène, rubrène, 9-10 diphénylanthracène, 1-3 diphénylisobenzofurane carbazole, Pour les autres corps dont nous avons pu observer la luminescence, mais que l'intensité lumineuse est trop faible et ne permet pas un relevé complet du spectre, nous nous contentons de relever la longueur d'onde correspondant au maximum de l'intensité. Ce sont les cas de la rhodamine 6G, de la rhodamine B, de la fluorescéine disodium, du coronène, du pyrène, de la cryptocyanine.

Nous comparons ensuite le spectre écl avec les spectres de fluorescence de la même solution relevés avant et après l'expérience. Cette comparaison permet de distinguer trois familles de corps différents vis-à-vis de l'écl.

⊙ Appartiennent à la première famille les substances dont les spectres de l'écl, de la fluorescence avant l'expérience, de la fluorescenee après l'expérience coïncident. C'est le cas du DPA, RU, DPI, Rh6G, Fl-Na.

⊙ La deuxième famille comprend des corps dont les spectres de fluorescence coïncident mais le spectre écl est décalé vers le rouge (anthracène, chrysène, pérylène, tétracène) ou présente une composante décalée vers le rouge (DMA).

⊙ Les substances de la troisième famille présentent un spectre de fluorescence après l'expérience écl différent du spectre de fluorescence initial; ce qui indique la formation d'autres produits dans la solution. Le spectre écl dans cette famille peut coïncider avec le spectre de fluorescence initial (carbazole, rhodamine B) ou être décalé par rapport à celui-ci (phénanthrène, pyrène...)

Les figures de la page (II 11) illustrent les positions relatives des spectres de ces trois familles dont nous comparons successivement les propriétés :

Première famille Le tableau suivant donne quelques uns des corps pour lesquels les spectres de fluorescence et de l'écl coïncident .

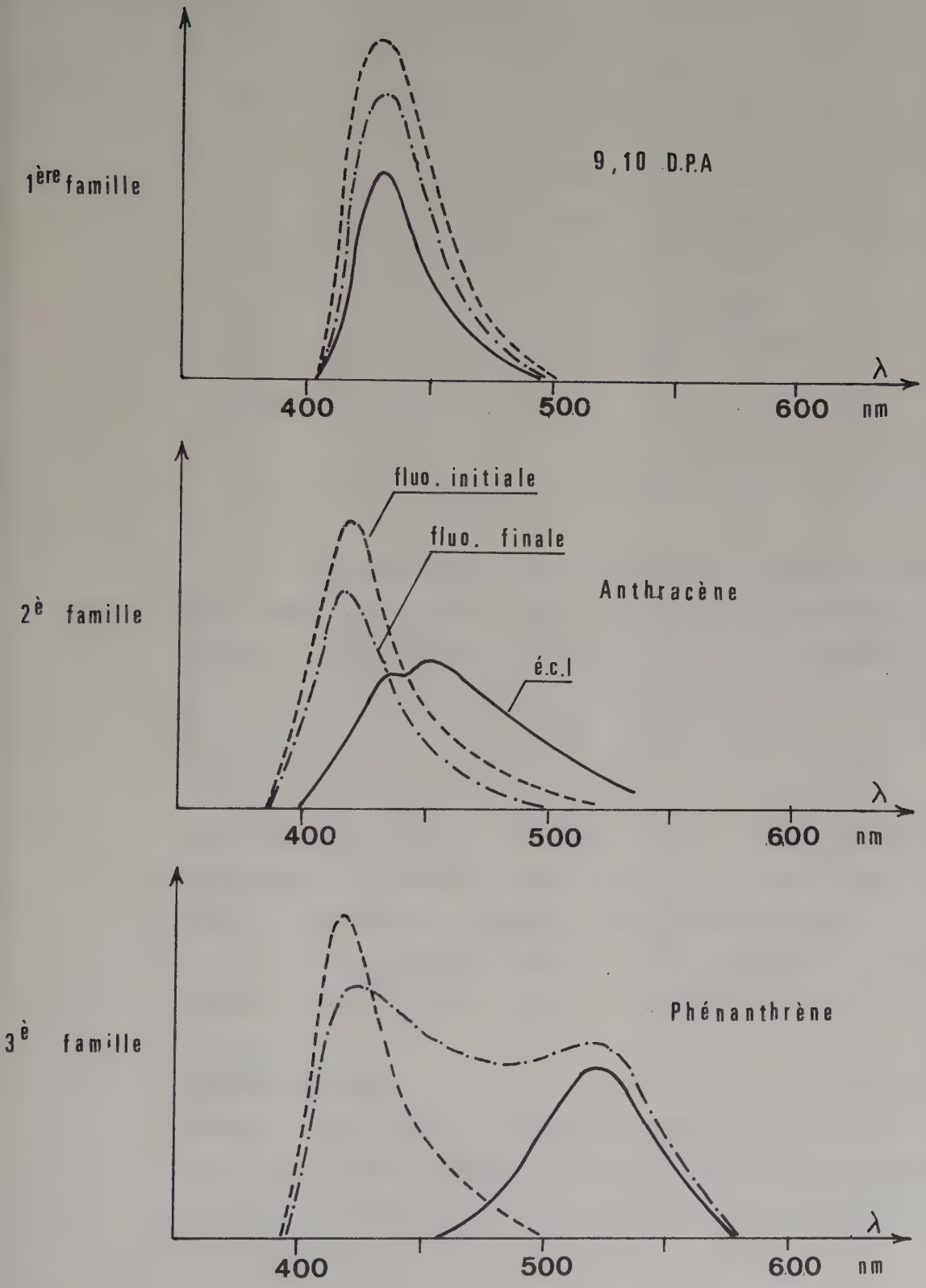

1ère famille
9,10 D.P.A
λ
400
500
600
nm
2è famille
fluo. initiale
fluo. finale
Anthracène
é.c.l
λ
400
500
600
nm
3è famille
Phénanthrène
λ
400
500
600
nm

Fig 6

Tableau 2

Corps	0—0 (nm)	λ max fluo.& écl	Références
DPA	400	440	CNAM Chandross et coll. 1966 Bard et coll. 1967
RU	510	570	CNAM Hercules 1966
DPI	430	480	CNAM Zweig et coll. 1967-4
Rh6G	550	575	CNAM
Na-Fl	515	550	CNAM
TPN	410	435	A.Zweig et coll. 1967-4
TPI	410	530	" " "
BDMAN	420	450	" " "

Pour les substances de cette famille, l'intensité de l'écl est généralement de l'ordre de 10 à 100 fois plus intense que celle des corps de la deuxième ou troisième famille et les relevés de spectres sont aisés. Les résultats expérimentaux des divers auteurs sont en accord. Ce qui n'est pas le cas, nous le verrons, pour les corps appartenant à la deuxième ou troisième famille d'après notre classement.

L'identification entre les spectres d'écl et celui de fluorescence montre que la dernière étape du processus d'annihilation est, comme en fluorescence, la désactivation radiative du premier état singulet de la molécule. Ce résultat important simplifie énormément l'étude du mécanisme de l'écl car on connait l'espèce excitée, origine de l'émission, contrairement à ce qui se passe pour les autres familles.

Deuxième famille Le tableau suivant résume nos résultats concernant les spectres d'écl et de fluorescenee des molécules essayés. Nous présentons sur le même tableau quelques valeurs trouvées dans la littérature sur les longueurs d'ondes de l'excimère ou de la phosphorescence en solution pour les mêmes corps.

Corps	λ max. écl. (nm)	λ max fluor. (nm)	λ max phos. (nm)	λ max excimère (nm)	Résultats de Chandross et coll.
Anthracène	455	412	845	561	450
Tétracène	540	510			
Pérylène	520	450	990(g)	580(h) 555(e)	545
9-10 DMA	435-555	435			425
Chrysène		380			
Pyrène	600	395	735 600		
Coronène	500	426			
Carbazole	538	406			

Tableau 3

On constate que le spectre de l'écl se situe entre ceux de fluorescence et de l'excimère du même corps.

Pour cette famille, la détermination des états excités responsables de l'émission observée est incertaine car l'émission ne coïncide pas avec l'un des spectres usuels du même corps en photoluminescence. De nombreuses hypothèses ont été formulées et les auteurs sont souvent en désaccord même sur les résultats expérimentaux. Nous pensons utile de présenter ici quelques controverses sur les corps que nous avons aussi étudiés avant de préciser, à notre avis, quelles sont les causes probables de ces différences.

Dès 1965, Chandross et coll. ont montré que, pour certains corps le spectre de l'écl est décalé vers le rouge par rapport à celui de fluorescence (leurs résultats sont indiqués sur le tableau). Ils ont attribué ce décalage à la formation d'excimères en écl. Cependant les spectres de ces excimères ne coïncident pas avec ceux formés par l'excitation optique. l'identification est donc difficile et plusieurs points restent obscurs: anthracène ne semble pas former d'excimère dans le cas d'une excitation optique (C.A.Parker 68) sauf à très basse température. Le décalage vers le rouge observé par Chandross et coll. pour le DMA est faible et inférieur

à celui qu'on trouve pour l'excimère formé à partir d'une excitation optique ce qui a été étudié par Parker et Joyce en 1967. Ces auteurs ont trouvé en effet que le maximum de luminescence due à l'excimère se situe aux environs de 550 nm. A cette longueur d'onde Chandross et coll. ne détectent plus de luminescence.

Parker et Short ont repris le problème de l'émission de DMA en 1967. Ils ont montré alors clairement qu'il y a simultanément émission à partir du monomère excité et de dimère excité. Le rapport Φ_d/Φ_m de ces deux émissions dépend des conditions d'excitation et de la concentration. Par exemple à 20°C $\Phi_d / \Phi_m = 0,40$ à 3,5V (c à c) d'excitation et 0,28 à 4,6V (c à c)

D'autres cas ont été étudiés expérimentalement où l'émission d'écl ne coïncide pas avec l'émission de fluorescence mais avec celle de phosphorescence. Ainsi Zweig et coll. en 1967 ont trouvé que l'écl du phénanthrène correspond à l'émission à partir de l'état triplet, cet état est détecté soit par phosphorescence, soit par désactivation par d'autres molécules dont les états triplets se situent plus bas. Mais Azumi et coll. ont montré que l'excimère du phénanthrène existe et émet à 430 nm en photoluminescence, et d'autre part la probabilité d'observer la phosphorescence en solution à température ambiante est très faible.

De même M Sano et Egusa (1968) ont trouvé que le pyrène émet dans certaines conditions (tension appliquée 7-8V) un spectre dont le maximum est situé dans le rouge à 600 nm. Ces auteurs trouvent que ce spectre correspond à celui que Hochstrasse attribue à la phosphorescence du pyrène. Mais Parker donne pour le maximum de phosphorescence de pyrène 735 nm, ce qui ne concorde évidemment pas. Le maximum du spectre de l'excimère du pyrène se situe aux environs de 480 nm.

Les résultats contradictoires précédents résultent à notre avis, de ceci: initialement, on ne connaissait pas bien le phenomène d'écl et on supposait que le solvant et l'électrolyte n'interviennent pas, et qu'un mécanisme général s'applique à tous les corps. C'est pourquoi les conditions expérimentales étant différentes, la comparaison des résultats est difficile; d'autant plus que chaque auteur présente ses résultats avec sa propre interprétation sur le mécanisme de l'émission ce qui ne facilite guère la comparaison.

Avec nos résultats expérimentaux et la compréhension actuelle de l'écl nous pensons pouvoir expliquer les controverses précédents par diverses raisons :

Sur le DMA : il n'y a pas à vrai dire de désaccord entre Chandross et Parker. Probablement le dispositif de relevé de spectre du premier est insuffisant pour observer la bande d'émission correspondant à l'excimère donnée par Parker et coll. Nous avons constaté que l'écl du DMA est faible et le relevé du spectre complet est très difficile. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Parker.

Sur le phénanthrène: nous avons classé ce corps dans la troisième famille à cause de la présence très apparente des réactions chimiques accompagnant le passage du courant (la solution jaunit et il y a une nouvelle bande de fluorescence) Le spectre écl relevé au cours de l'expérience varie dans le temps, ce qui explique les deux résultats différents obtenus d'une part par Chandross et coll. et d'autre part par Zweig et coll Une description plus détaillée sur ce corps est donné dans le paragraphe traitant la troisième famille.

Sur le pyrène : la tension appliquée entre électrodes de Sano et Egusa conduit à la décomposition du solvant et de l'électrolyte. Son expérience ne rentre pas dans le cadre de l'écl. Nous avons constaté qu'à cette tension (7 à 8 V)il apparait sur la cathode une couche de produit fortement colorée en rouge au travers duquel on observe la luminescence. Tout rayonnement bleu est donc absorbé et il n'est pas surprenant d'obtenir dans ces conditions une luminescence rouge.

Troisième famille : la présence d'une nouvelle bande de fluorescence après l'expérience pour les corps de cette famille indique clairement l'intervention des réactions chimiques donnant des nouveaux produits. L'identification de ces produits peut être faite par l'analyse chimique ou par comparaison entre le nouveau spectre de fluorescence et les spectres des molécules dérivées de la molécule initial. Le mécanisme de l'émission dans ce cas est difficile à préciser étant donné le nombre élevé d'ions et de molécules présentes dans la solution. Cette famille de corps ne présente pas beaucoup d'intérêt car les molécules initiales sont détruites très rapidement .

Un cas particulier a été étudié par Bard et coll, celui du phénanthrène. Ces auteurs constatent qu'au début de l'expérience d'écl, deux bandes d'émission apparaissent, l'une coïncidant avec la bande de fluorescence, l'autre étant décalée vers le rouge. Si on continue à appliquer

l'excitation électrique, la première bande décroit tandis que la seconde croit. Au bout de 30 minutes d'expérience, on n'obtient plus que la seconde

Le tableau suivant donne quelques valeurs expérimentales de trois corps appartenant à la troisième famille que nous avons étudiés.

Corps	Fluorescence initiale: λ max (nm)	ECL λ max (nm)	Fluorescenee fi--nale: λ max (nm)
Phénanthrène	412	412 516	486
1-2Benzanthracène	408 420	420 538	452
Trans-stilbène	400	400 506	506

II C - SOLUTION CONTENANT DEUX CORPS LUMINESCENTS

L'étude des mélanges de deux substances en écl est motivée par la raison suivante :

Dans certains mélanges on a pu obtenir un renforcement très important de l'émission lumineuse (Y.Angel et R.Signore, C.R.Ac.Sc 1968). Une interprétation a été proposée; elle est basée sur l'hypothèse d'annihilation mixte entre l'anion d'une substance et le cation d'une autre substance, avec un rendement meilleur grâce à la stabilité de ces deux ions à la fois; Mais on a constaté ensuite que la généralisation de ces résultats à d'autres mélanges rencontre des difficultés. Des phénomènes de transfert d'excitation non usuels entre deux substances apparaissent. Ceci nous incite à poursuivre cette étude de façon à mieux comprendre le phénomène.

Après un bref rappel des résultats antérieurs nous présentons dans ce chapitre les nouveaux résultats expérimentaux concernant l'intensité et le spectre des mélanges. Par un choix judicieux des mélanges afin d'essayer plusieurs hypothèses possibles nous arrivons à interpréter l'ensemble des faits expérimentaux par un transfert non radiatif entre les "excimères" d'une substance et les monomères d'une autre. Ces excimères dont on tentera de préciser les propriétés dans le dernier chapitre sont formés directement par les réactions d'annihilation anion-cation.

Certains résultats de cette étude ont été rapportés dans une Note aux C.R. Ac.Sc.

I. Rappel des résultats antérieurs *

1) Quatre corps luminescents et leurs mélanges (pris deux à deux) aux concentrations saturés ont été étudiés. Ce sont :

* Thèse de R.Signore 1969-Orsay

. 9-10 diphénylanthracène (DPA)

. 2,3 benzanthracène (BA)

. 1,3 diphénylisobenzofurane (DPI)

. rubrène (RU)

L'excitation électrique est un signal alternatif de 50 Hz

2) Résultats:

- On a constaté un renforcement (facteur de 10 à 100 suivant la tension appliquée) dans deux mélanges :

DPI + RU

BA + RU

La lumière émise dans ces deux cas est celle du rubrène.

- L'étude de la fluorescence du mélange DPI + RU excité à 365nm montre qu'il n'y a pas de renforcement de fluorescence du rubrène.

3) Interprétation :

- Le renforcement de l'écl du rubrène résulterait du transfert de l'électron de DPI^- ou de BA^- au cation RU^+ suivi d'une transition $S_1 \longrightarrow S_o$ dans la molécule rubrène. Les raisons en sont :

⊙l'électron supplémentaire de DPI^- ou BA^- est sur un niveau plus élevé que le premier singulet excité de RU. Le transfert est énergétiquement possible (fig.)

⊙les couples (RU^+ , DPI^-) et (RU^+ , BA^-) bénéficient de la stabilité des deux ions à la fois.

- Dans les cas où les deux conditions précédentes (stabilité et niveaux d'énergie) ne sont pas réunies, il n'y a pas de renforcement de l'émission écl. C'est le cas du :

$DPA^+ + BA^-$ } niveaux singulets

$DPA^+ + DPI^-$ }

$BA^+ + DPI^-$: manque de stabilité de BA^+

$DPA^- + RU^+$: manque de stabilité de DPA^-

La figure c de la page II 20 représentent les niveaux d'énergies des états singulets excités (S_1) de ces molécules par rapport à leur niveaux fondamentau

4) Remarques

L'interprétation précédente du renforcement de l'écl du RU dans les mélanges (RU + DPI) , (RU + BA) repose donc sur l'hypothèse de l'instabilité des ions RU^- . Or nous avons constaté, au cours des expériences de l'écl avec des signaux d'excitation rectangulaires, que les ions RU^- sont beaucoup plus stables que les ions RU^+ dans le DMF. D'autre part, d'après D.Hercules et coll (auteurs du plus grand nombre de publications sur l'écl du rubrène), l'ion RU^- a une durée de vie supérieure à 10 s tandis que celle de l'ion RU^+ est d'environ 3 s.

Devant la contradiction entre l'hypothèse de l'interprétation par stabilité des ions et le résultat expérimental nous avons essayé de voir plus en détails ces phénomènes en étudiant :

- l'intensité et le spectre de l'écl
- la fluorescence

de nombreux mélanges, choisis de façon à essayer successivement deux hypothèses à priori :

a- renforcement par stabilité à la fois des ions négatifs (du donneur) et des ions positifs (de l'accepteur). C'est l'interprétation précédente.

b- renforcement par transfert radiatif du donneur à l'accepteur comme ce qui se produit généralement en photoluminescence .

Le donneur est la substance dont l'énergie du niveau singulet excité est supérieure à celle de l'autre. Cette dernière sera l'accepteur.

Les hypothèses a et b sont représentées schématiquement par les figures a et b de la page II 20.

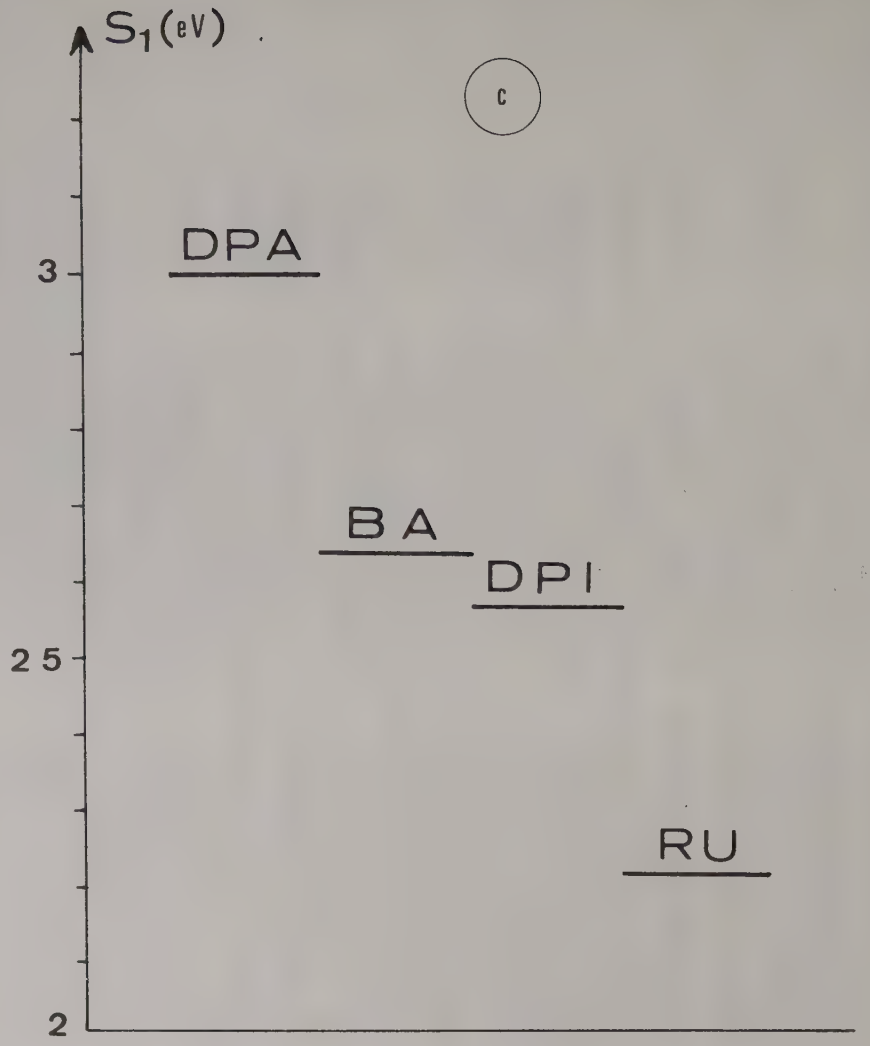
II . Intensité et spectre des mélanges en écl

1) - On a fait deux séries d'expériences :

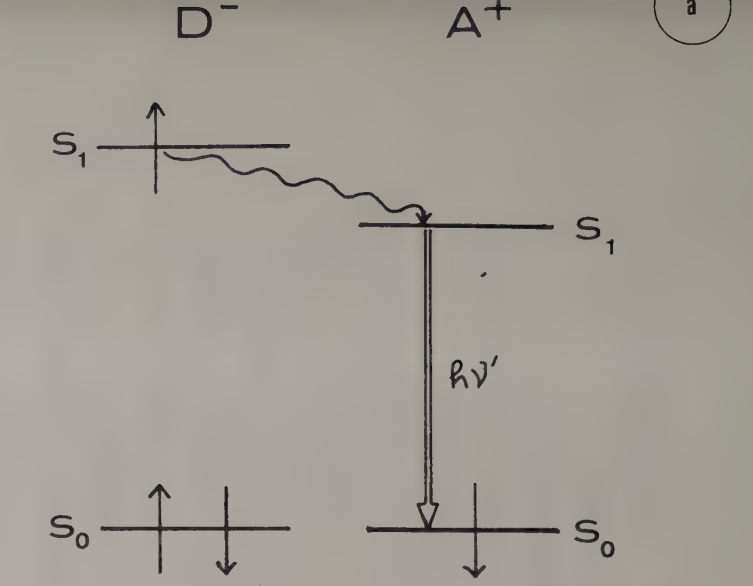
⊙ Dans la première série, le DPA (ou le DPI) est utilisé comme donneur, on le mélange successivement avec :

RU , Rh6G , RhB , NaFl

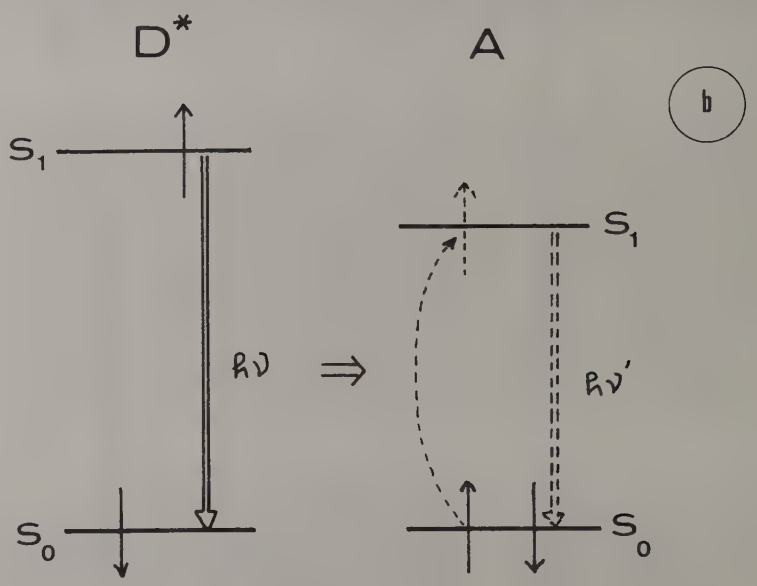
⊙ Dans la deuxième série l'anthracène (A) est utilisé comme donneur



Niveaux d'énergies des états singulets excités S_1 par rapport aux états fondamentaux S_o



Hypothèse a : transfert d'électron.



Hypothèse b : transfert radiatif

on le mélange avec :

RU , PE , DPA , DPI

- Les raisons du choix de ces mélanges et de la distinction en deux séries sont les suivantes :

Dans chaque mélange au moins un des deux corps est très écl de sorte qu'on puisse relever complètement le spectre d'émission et faire des mesures quantitatives. La première série comprend des donneurs très luminescents, la deuxième comprend des accepteurs très luminescents. De plus, dans la première série les anions donneurs DPA^- et DPI^- sont de stabilité très différentes : DPA^- instable (durée de vie $\simeq$ 0,1 s) et DPI^- très stable (durée de vie $\simeq$ 20 s).

Le dispositif de mesure et les conditions expérimentales sont les mêmes que ceux du paragraphe B.

2) Résultats

a- Le spectre écl du mélange, dans tous les cas, présente deux maxima, l'un correspond à l'écl du donneur, l'autre à celle de l'accepteur.

b- Dans la première série on observe toujours un renforcement de l'écl de l'accepteur. L'écl du donneur est invariante quand le recouvrement des spectres (d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur) est négligeable. (Cas du DPA + Rh6G représenté sur la figure 7).
L'écl du donneur diminue dans le cas où le recouvrement des spectres est important (cas du DPI + RU représenté sur la figure 8)

c- Dans la deuxième série, les mélanges A+RU et PE + RU conduisent à des renforcements importants de l'émission du RU (fig. 9).
Le renforcement est plus grand avec l' A qu'avec le PE. Et contrairement aux prévisions de l'hypothèse a) le mélange A + DPA conduit à une diminution très nette de l'écl du DPA. L'intensité du DPA dans le mélange n'est plus que le quart de celle du DPA seul.

d- L'influence des concentrations relatives des deux corps a été étudiée pour certains mélanges (DPA + Rh6G) , (DPI + RU) , (A + RU) .
Les résultats typiques pour le mélange DPA + Rh6G sont représentés sur les figures 10 & 11 où on voit que :

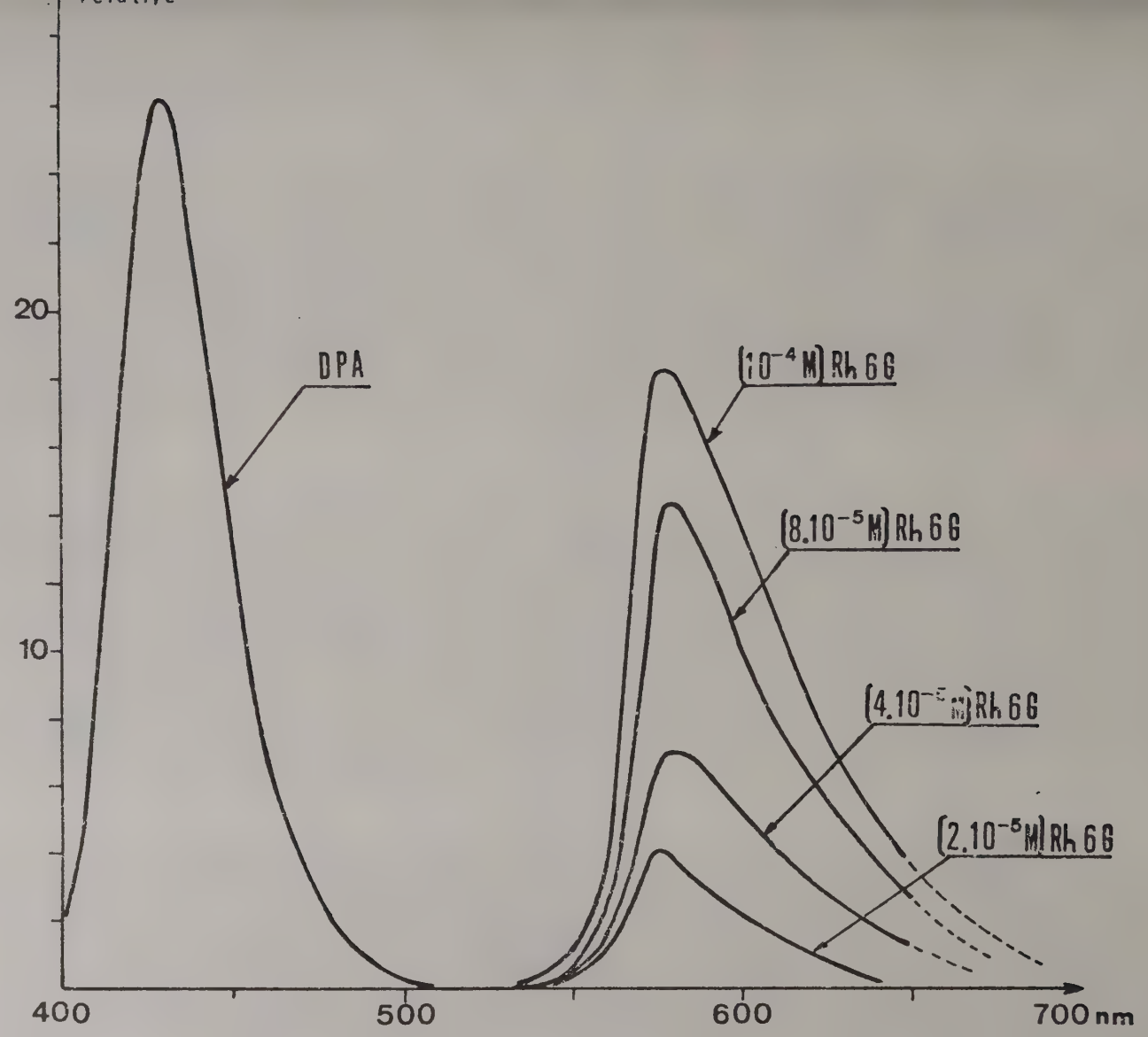

20
10
DPA
(10⁻⁴ M) Rh 6G
(8.10⁻⁵ M) Rh 6G
(4.10⁻⁵ M) Rh 6G
(2.10⁻⁵ M) Rh 6G
400
500
600
700 nm

Fig. 7

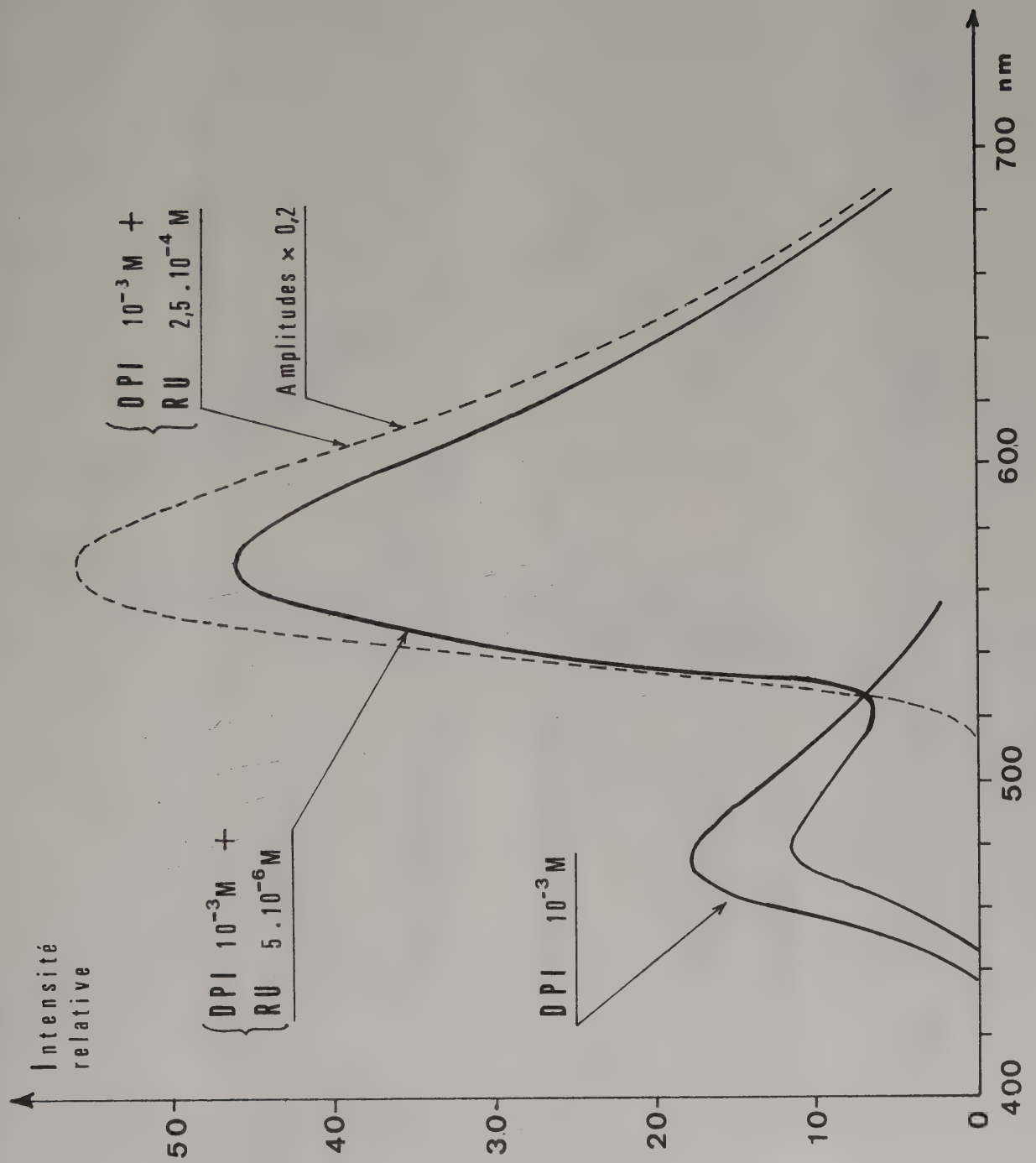

Intensité relative
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700 nm
DPI 10⁻³M + RU 2,5.10⁻⁴M
Amplitudes × 0,2
DPI 10⁻³M + RU 5.10⁻⁶M
DPI 10⁻³M

Fig 8

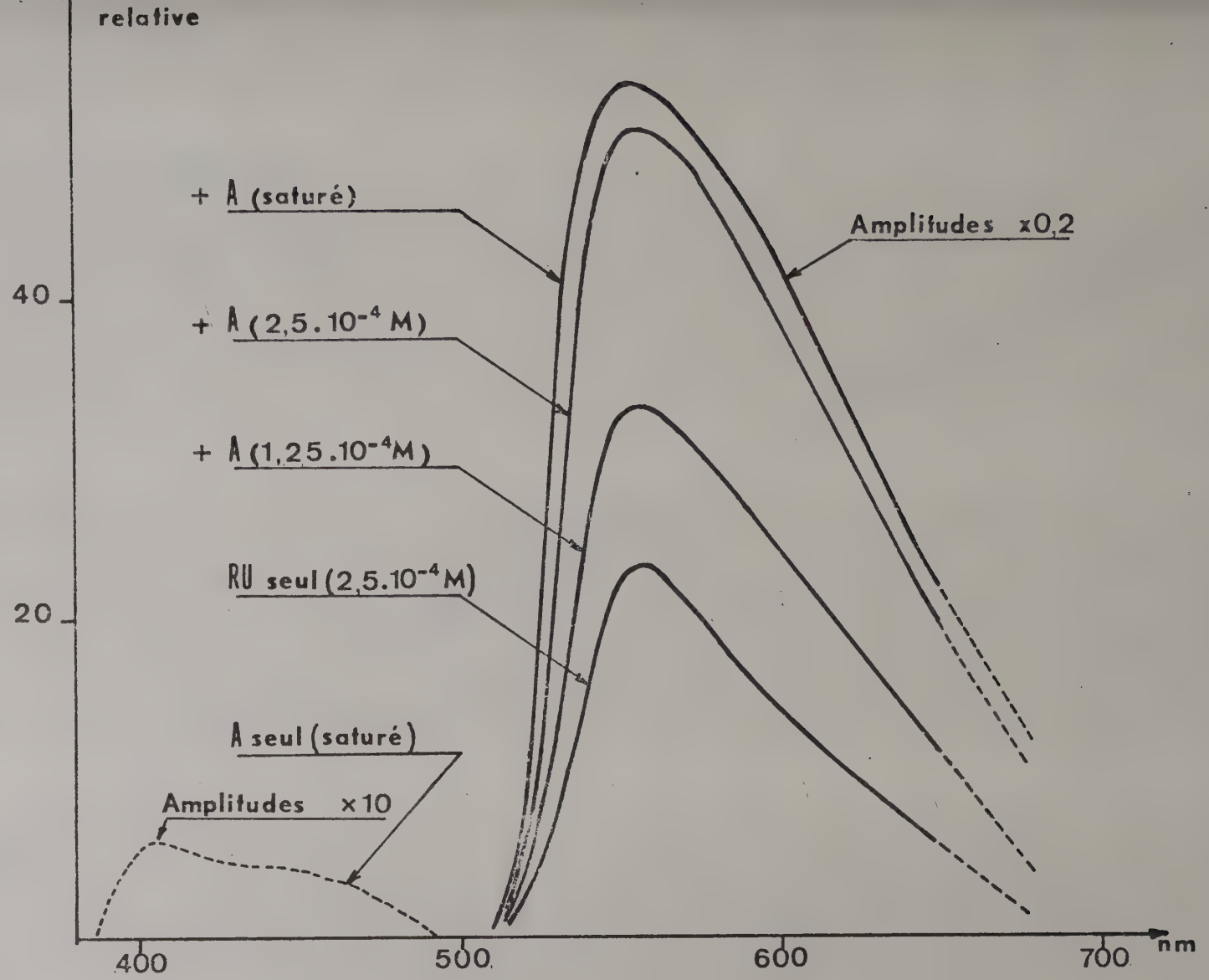

relative
40
20
+ A (saturé)
+ A (2,5.10⁻⁴ M)
+ A (1,25.10⁻⁴M)
RU seul (2,5.10⁻⁴M)
A seul (saturé)
Amplitudes x10
Amplitudes x0,2
400
500
600
700
nm

Fig 9

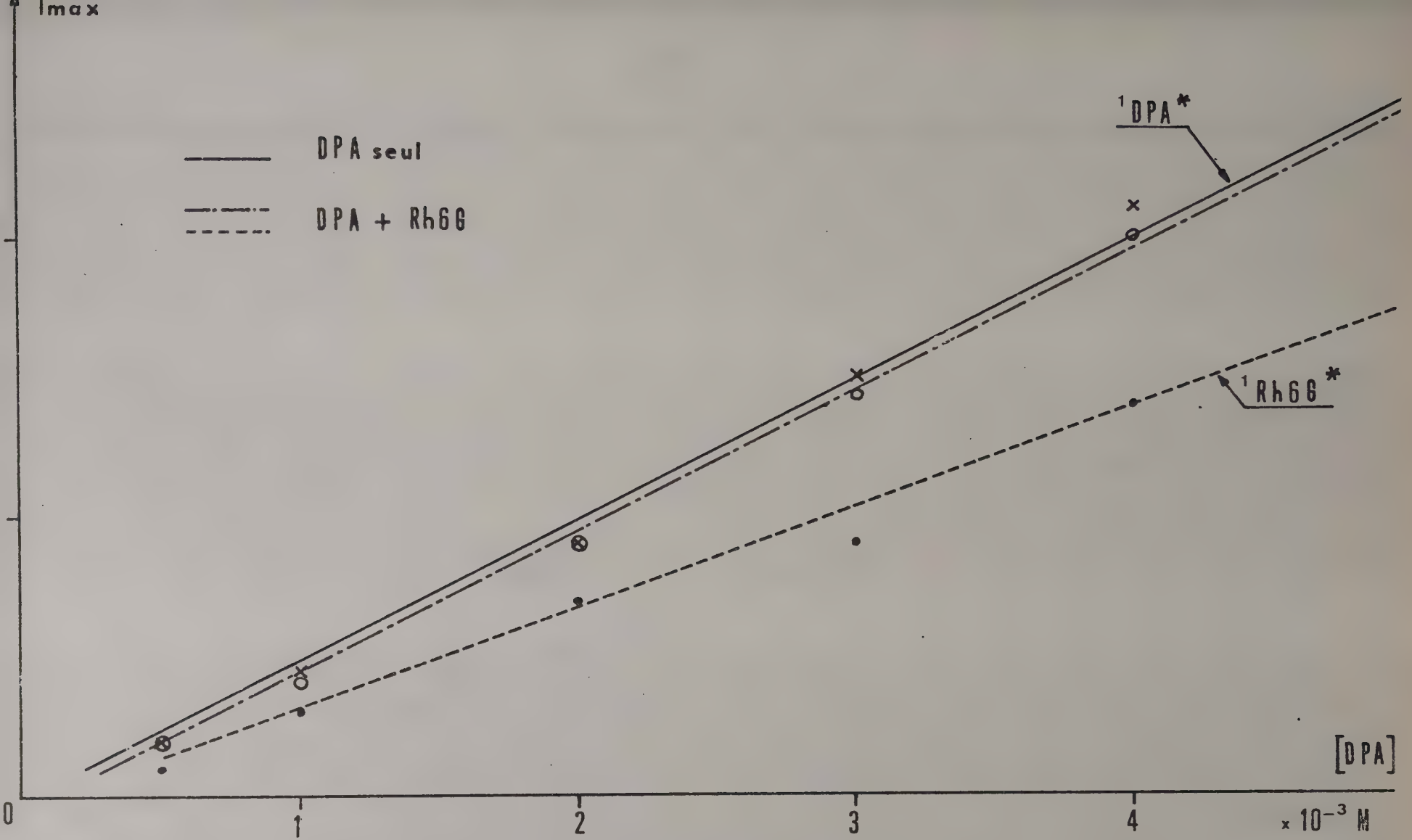


Fig 10

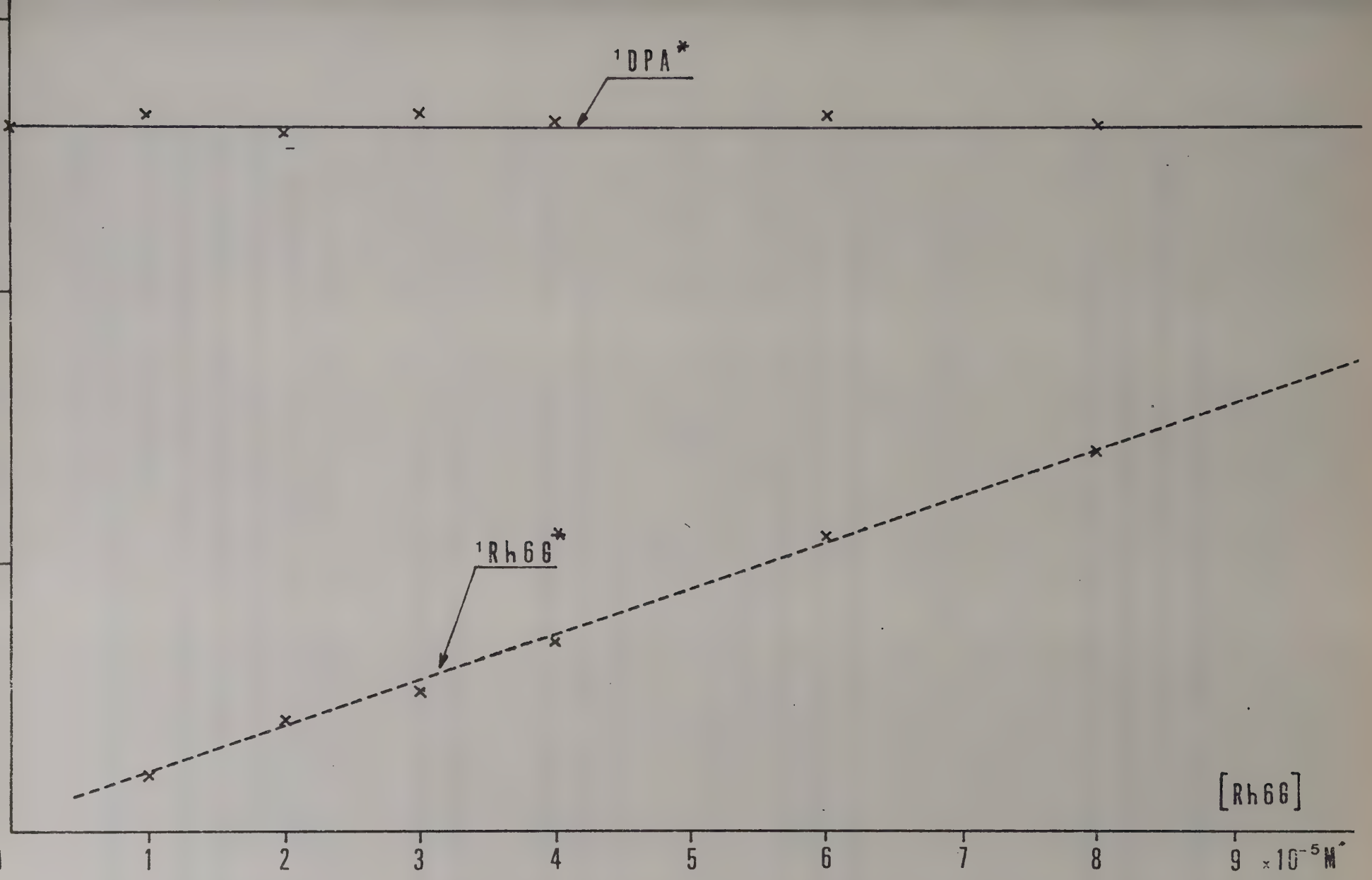


Fig 11

- à une concentration d'accepteur donnée, l'écl de celui-ci varie linéairement avec la concentration du donneur (fig. 10)

- à une concentration de donneur très supérieure à celle de l'accep-teur, l'écl de celui-ci varie aussi linéairement avec sa concentration (fig11)

III . Etude de la fluorescence des mélanges

1) - En tenant compte de la décroissance très rapide de la fluorescence des corps utilisés dans le DMF (voir fig. 12), nous avons fait deux expériences suivantes pour étudier la fluorescence du mélange (DPI + RU) où il a été observé le renforcement de l'écl le plus important :

a) On suit l'évolution de la fluorescence, dans le DMF, en fonction du temps d'excitation optique, - du DPI seul
- du RU seul
- puis du mélange DPI + RU

L'intensité de fluorescence est mesurée à 570 nm (maximum du RU). L'excitation est un flux constant de photons à 365 nm obtenu par une lampe de Wood.

b) On relève le spectre sous l'excitation latérale de la fluores-cence du mélange DPI + RU dans le benzonitrile où la décroissance de chaque corps est lente.

2) - Les résultats obtenus expliquent l'absence constatée auparavant (p.18) du renforcement de la fluorescence du RU dans le mélange DPI + RU : les mesures auraient alors été faites après la destruction totale du DPI qui est extrêmement rapide. On a pu obtenir le renforcement de la fluorescence du RU par mélange avec le DPI dans le benzonitrile où la destruction du DPI ne se produit que lentement

Les expériences de fluorescence sur d'autres mélanges ne montrent aucune anomalie. On constate que :

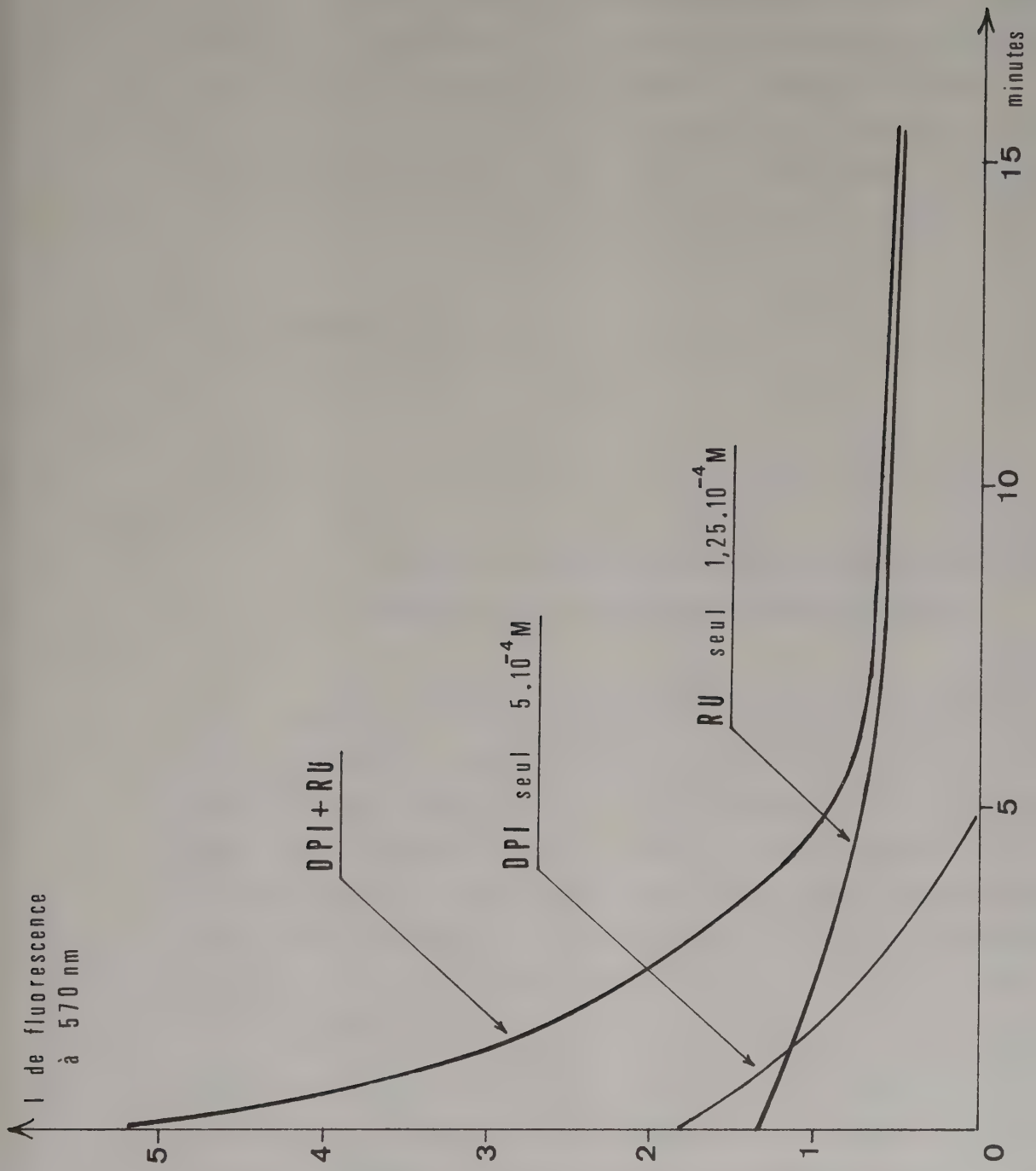

I de fluorescence
à 570 nm
5
4
3
2
1
0
5
10
15
minutes
DPI+RU
DPI seul 5.10⁻⁴M
RU seul 1,25.10⁻⁴M

Fig 12

⊙ Dans le cas où le recouvrement des spectres des deux substances est faible, on observe en fluorescence, deux maxima correspondant à ces deux corps. Et la fluorescence de l'accepteur diminue nettement.

⊙ Dans le cas où le recouvrement des spectres est important, la fluorescence du donneur diminue mais le renforcement de fluorescence de l'accepteur est toujours beaucoup plus faible que le renforcement obtenu en écl.

IV . Interprétation

1) Insuffisance des interprétations a) et b) page II 19

a) Renforcement par annihilation mixte grâce à la stabilité simultanée des ions de deux corps différents

Cette interprétation se révèle non satisfaisante sur certains points

⊙ Les expériences de R.Signore sur les mélanges ont été effectuées avec une source d'excitation périodique de 50 Hz. La période d'un cycle est donc de 20 ms (et chaque phase de 10 ms), ce qui suppose, selon l'interprétation suggérée, que l'anion RU^- ait une durée de vie inférieure à 10 ms. Dans ce cas l'écl du RU serait impossible si on utilisait des signaux carrés non périodiques ayant des temps de repos supérieurs à 10 ms. Or l'expérience montre que même avec des temps de repos égaux à 100 ms, l'écl du RU seul a été obtenue avec une grande intensité.

D'autre part, le temps de repos dans certaines limites, est favorable à l'émission d'écl (courbe page I 21). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le temps de repos permettrait aux ions RU^- (ou RU^+) de se déplacer de l'électrode vers la solution par diffusion. Donc il y aura moins de destruction de RU^- (ou RU^+) par changement de polarité dans la phase qui suit

⊙ La solubilité du DPI dans le DMF est beaucoup plus grande que celle du RU dans le même solvant : DPI est saturé aux environs de 5.10^{-2}M et RU de 5.10^{-4}M

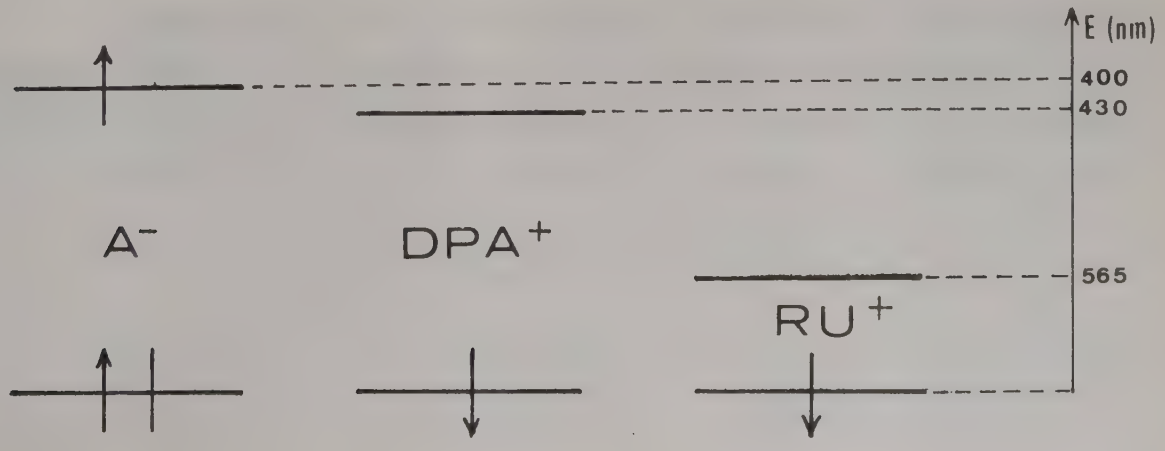
Par conséquent dans un mélange aux concentrations saturées en RU et en DPI , le nombre des molécules DPI est environ 100 fois plus grand que celui du RU. Si l'hypothèse du renforcement par stabilité des ions était exacte, on devrait s'attendre à ce que les écl des mélanges (DPI + RU) aux concentrations fixes en RU et variables en DPI tendent vers une limite ou décroissent lorsque le nombre de DPI^- est en excès par rapport à celui du RU^+ . Ce qui n'a pas été vérifié expérimentalement. En effet les résultats résumés par les courbes de la page II 22 montrent que l'écl du RU , dans le mélange, augmente avec la concentration du DPI même lorsque celle-ci dépasse de beaucoup celle du RU. La quantité de DPI^- est dans ce cas, certainement très supérieure à la quantité de RU^+ .

⊙ Pour terminer il serait néceesaire de souligner que l'interprétation par stabilité rencontre des difficultés quand on l'applique aux mélanges différents de ceux des quatre corps (DPA, DPI, RU, 2-3BA) à partir desquels elle a été formulée.

Par exemple :

- l'Anthracène renforce (facteur 10) l'écl du RU mais il diminue celle du DPA (facteur 1/4):

Les ions A^- sont stables et le niveau singulet de l'anthracène se situe au-dessus du niveau du DPA ou du RU, et les ions DPA^+ et RU^+ sont de stabilités voisines. L'interprétation par stabilité des ions ne peut expliquer la préférence du transfert d'électrons $A^- \longrightarrow RU^+$ au transfert $A^- \longrightarrow DPA^+$ bien que la disposition des niveaux singulets (S_1) soit plus favorable pour DPA :



b) Renforcement par transfert radiatif :

Le rayonnement émis par une substance (donneur)est absorbé par l'autre (accepteur). Si ce mécanisme était valable en écl, il devrait aussi se produire en fluorescence car il ne fait intervenir aucune propriété spécifique de l'écl.

En photoluminescence il est assez facile de rendre compte du trans--fert radiatif : la fluorescence de l'accepteur dans un mélange peut être comparée à celle de l'accepteur seul de la façon suivante :

- Soit I_o l'intensité de la source d'excitation. La fluorescence de l'accepteur en l'absence du donneur peut s'écrire sous la forme :

$$f^{o}_{A}(\lambda) = g(\lambda)\, \Phi_{f_A}\, \alpha_A \cdot I_o \qquad (1)$$

$g(\lambda)$: paramètre instrumental dépendant de l'angle solide vu par le détecteur, sensibilité du détecteur à la longueur d'onde

Φ_{f_A} : rendement quantique de fluorescence de l'accepteur

α_A : coefficient traduisant l'absorption de l'accepteur.

- Quand on ajoute à la solution une autre substance (donneur), celle-ci absorbe une fraction βI_o de l'intensité d'excitation I_o. S'il n'y a pas d'absorption de l'accepteur, la fluorescence du donneur sera :

$$f_D(\lambda) = g(\lambda)\, \Phi_{f_D}\, \alpha_D\, I_o \qquad (2)$$

- Désignons par α'_A le coefficient traduisant l'absorption des photons du donneur par l'accepteur. (α'_A dépend principalement du recou--vrement des spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur). Alors la fluorescence totale de l'accepteur en présence du donneur sera :

$$f_A(\lambda) = f^{o}_{A}(1-\beta) + g(\lambda)\, \Phi_{f_A}\, \alpha_D\, I_o\, \alpha'_A \qquad (3)$$

fluorescence par absorption directe

fluorescence par absorption d'une partie des photons émis par le donneur.

ou encore :

$$f_A(\lambda) = f^o_A + g(\lambda)\, I_o\, \beta\, (\alpha_D \phi_{f_D} \alpha'_A - \alpha_A \phi_{f_A}) \qquad (4)$$

Sous cette forme on voit que le renforcement ou la diminution de la fluorescence de l'accepteur dépend du signe du terme :

$$(\alpha_D \phi_{f_D} \alpha'_A - \alpha_A \phi_{f_A})$$

L'absence de renforcement de fluorescence de l'accepteur ne provient pas nécessairement du recouvrement des spectres. (terme α'_A)

Nos résultats expérimentaux sur la fluorescence des mélanges vérifient très bien cette formule. Donc, a priori, l'abscence ou même la diminution de fluorescence de l'accepteur sous l'excitation optique ne constitue pas un argument suffisant pour exclure le transfert radiatif du mécanisme de renforcement observé en écl.

Cependant, si on ne raisonne que sur l'écl des mélanges, on peut écarter l'hypothèse de transfert radiatif pour deux raisons :

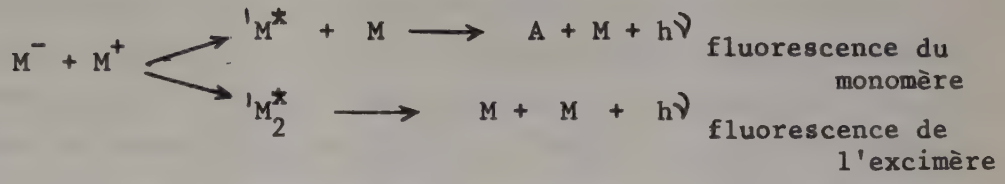
- Dans le cas où il y a un bon recouvrement des spectres (2-3BA + RU) (DPI + RU) et qu'on suppose un transfert radiatif très efficace, l'apport à l'écl du RU par ce transfert est insignifiant car l'écl du DPI ou du 2-3 BA est très faible par rapport à celle du RU . Ce qui n'explique évidemment pas le renforcement important observé en écl.

- Même quand le recouvrement des spectres est négligeable ($\alpha'_A \ll 1$) le renforcement de l'émission écl se trouve toujours très important. Ce sont, par exemple le cas du mélange du DPA avec d'autres substances telles que Rh6G, RhB, NaFl.... Ce résultat expérimental exclue en même temps le mécanisme de transfert non radiatif étudié premièrement par Förster (1958) dans lequel le recouvrement des spectres est une condition nécessaire.

2) Interprétation proposée

Les difficultés rencontrées dans les hypothèses précédentes nous ont conduit à formuler l'interprétation suivante :

a) La réaction d'annihilation entre les anions et cations d'une même substance conduit finalement à la formation directe des excimères et des monomères excités suivant le schéma :



(Cette hypothèse sera justifiée dans l'étude théorique du chapitre IV où on montrera que la proportion excimères / monomères excités formée par l'annihilation dépend de la possibilité de rapprochement des deux ions au moment du transfert de charge. Cette possibilité dépend de la structure de la molécule.)

L'excimère M_2^* est un complexe de transfert de charge analogue à l'excimère formé généralement en photoluminescence par la réaction $M + M^* \rightleftharpoons M_2^*$. L'état singulet excité de cet excimère se situe donc généralement en dessous de l'état excité singulet de la molécule seule.

Dans le cas des mélanges étudiés précédemment, les niveaux $^1S^*$ des excimères du donneur sont situés dans la bande d'absorption de l'accepteur. Ils peuvent donc transférer leur énergie d'excitation aux monomères de l'accepteur par interaction de type dipôle-dipôle. C'est ce qui explique le renforcement de l'écl de l'accepteur et sa variation linéaire avec la concentration du donneur et l'invariance de l'écl de celui-ci.

b)Cette interprétation permet d'expliquer les résultats contradictoires mentionnés précédents :

■ Cas du renforcement important de l'écl du RU par DPI :

C'est le transfert non radiatif des monomères excités du DPI au monomère du RU. Comme le DPI est beaucoup plus soluble que le RU, dans les solutions saturées des deux corps, le renforcement devient très important (C R Ac Sc , 267,p.230 ,1968)

■ L'anomalie observée entre deux mélanges A + RU :renforcement
A + DPA:diminution

s'explique de la façon suivante :

- Dans le mélange A + RU, le transfert non radiatif sefait de l'excimère A_2^* de l'anthracène au monomère du RU, d'où renforcement de l'écl de celui-ci.
- Tandis que dans le mélange A + DPA le DPA joue,contrairement au cas du RU,le rôle de donneur car le niveau singulet excité de l'excimère de l'anthra--cène est endessous du niveau singulet excité du $^1DPA^*$. Le transfert peut se faire du $^1DPA^*$ à A_2. Comme le rendement de fluorescence de $^1A_2^*$ est très faible (l'écl de l'A seul est très faible), ceci conduit à une diminution très nette de l'écl du DPA (facteur 1/4).(Anthracène a été observé aussi sous forme de photodimère A_2 par de nombreux auteurs, dans les solutions de concentra.-tions élevées)

■ RU + 2-3 BA : renforcement de l'écl du RU par transfert à partir des monomères du 2-3 BA*.

■ La légère diminution de l'écl du mélange DPI + 2-3 BA provient du fait que le transfert se fait du $^1DPI^*$ au 2-3 BA et celui-ci a un rende--ment de fluorescence plus faible (0,27 comparé à 0,5 du DPI)

■ Le non recouvrement du DPA et du RU , leur bon rendement de fluo--rescence (1 pour RU et 0,84 pour DPA) conduisent à l'émission des deux corps séparés dans le mélange sans renforcement de l'écl du RU)

■ Dans la première série le renforcement de l'écl des corps comme Rh6G, RhB, NaFl...par le DPA résulte du transfert de DPA_2^* aux monomères de ces corps; tandis que le renforcement par DPI résulte du transfert de $^1DPI^*$ aux monomères de ces corps.

Chapitre III

CORRELATIONS ENTRE LES DONNEES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

oooooooooooo

Dans ce chapitre on cherche à relier les données électrochimiques et spectroscopiques de l'écl. Pour cela dans la première partie, on présente les résultats des relevés de potentiels d'oxydo-réduction des corps étudiés. Ces potentiels sont déterminés par la méthode de polarographie à potentiels constants dont on souligne les principaux problèmes rencontrés. On montrera ensuite que si de nombreuses corrélations expérimentales existent entre les potentiels d'oxydo- réduction et d'autres grandeurs physiques des substances organiques, leur significations n'ont pas été clairement établies du point de vue théorique. La théorie quantique des processus d'oxydo-réduction à notre connaissance, n'existe pas encore. On précise donc les limites de ces corrélations avant de les appliquer à l'écl. Dans cette application on compare les énergies électriques fournies au seuil de l'excitation, avec les énergies des photons émis, et on déduit un critère électrochimique simple qui permet de distinguer des deux premières familles de corps écl classées au chapitre II , suivant les positions relatives des spectres. Ce résultat important sera utilisé dans l'essai d'interprétation théorique au chapitre IV.

III.A_POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION ELECTROCHIMIQUES

Les diverses techniques de polarographie développées notamment par Hoijtink et coll., Given, Poever et Bergman permettent de déterminer ces poten-tiels, pour de nombreuses substances organiques avec des précisions de l'ordre de 0,01 V pour la réduction et 0,1 V pour l'oxydation. Nous avons utilisé, au laboratoire, la méthode de polarographie à potentiel constant qui est la plus traditionnelle et aussi la plus simple. Elle consiste à relever la courbe courant-potentiel de l'électrode de travail d'une solution électrolytique contenant la substance active. Le balayage de la tension appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode est très lent (T = 30') et la solu-tion est maintenue à la température constante de 25°C dans un bain thermo-statique.

Un polarogramme typique est représenté sur la figure 1
La partie correspondante à la réduction est relevée généralement avec une élec-trode constituée par les gouttes de mercure tombant d'un capillaire, et la partie correspondante à l'oxydation est déterminée avec une électrode en plati

Les techniques étant classiques, nous présentons ci-dessous unique-ment les résultats des mesures.

I. POTENTIEL DE REDUCTION

La courbe de réduction présente généralement une première vague de courant correspondant à la réaction.

$$M + e^- \rightleftharpoons M^- \qquad (1)$$

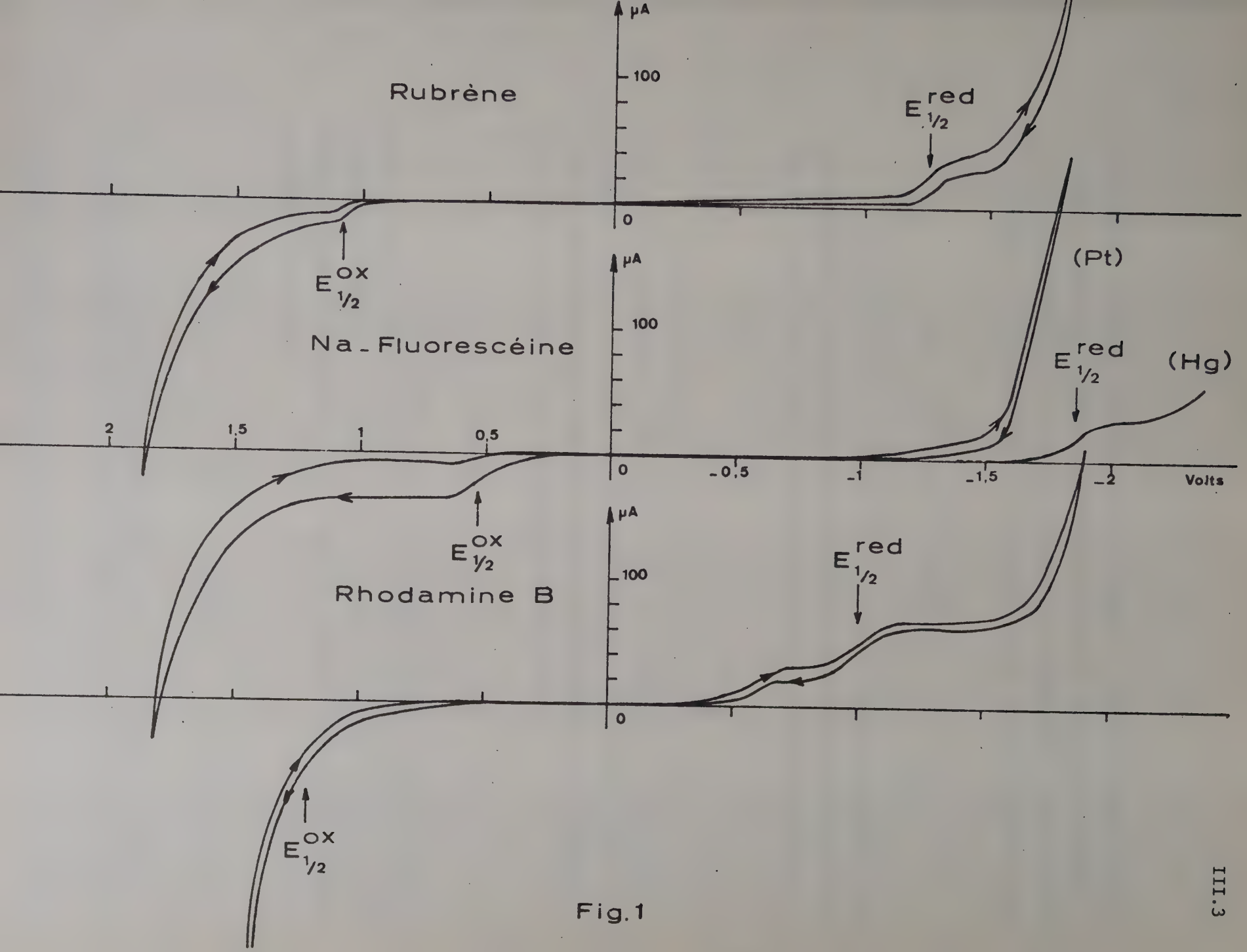

Rubrène
μA
100
0
$E^{red}_{1/2}$
$E^{ox}_{1/2}$
Na-Fluorescéine
(Pt)
(Hg)
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
Volts
Rhodamine B

Fig. 1

Celle-ci est réversible car le taux de transfert d'électron métal-molécule est très supérieur aux taux de diffusion de M et M^-. Dans ces conditions, la relation d'équilibre de Nerst s'applique et on démontre * que le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration du corps actif et a comme expression :

$$E_{1/2} = E_o^{red} + \frac{kT}{e} \text{ Log } \frac{k_{M^-}}{k_M} \qquad (2)$$

où E_o^{red} est le potentiel standard de la réaction; k_M et k_{M^-} sont des constantes proportionnelles aux racines carrées des constantes de diffusion. Comme celles-ci sont pratiquement égales, on admet généralement que

$$E_{1/2}^{red} = E_o^{red} \qquad (3)$$

Notre problème dans la détermination de $E_{1/2}^{red}$ consiste à voir si la vague de courant obtenu correspond bien à la réaction (1). En effet, Hoijtink et coll. ont montré que dans des solvants très purs la courbe de réduction des substances aromatiques présentent généralement une deuxième vague qui correspond à l'apport d'un deuxième électron :

$$M^- + e^- \rightleftharpoons M^{--} \qquad (4)$$

Si on ajoute dans cette solution très pure une quantité infime de donneur de proton (par exemple l'eau), on constate que la hauteur de la première vague augmente. Et quand la concentration du donneur de proton est suffisante, on n'observe plus qu'une seule vague car les réactions suivantes deviennent importantes :

$$M^- + HX \longrightarrow MH^{\cdot} + X^- \qquad (5)$$

$$MH^{\cdot} + e^- \longrightarrow MH^- \qquad (6)$$

La théorie montre que le radical $MH^{\cdot}$ a une affinité d'électron bien plus grande que la molécule M; par conséquent les réactions (5) et (6)

* Voir par exemple "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering" Vol.7. Delahay & Tobias - Interscience .

sont irréversibles. Dans les processus de réduction successifs (1), (5),(6) c'est encore la première réaction (1) qui détermine la position de la vague de courant donc de $E^{red}_{1/2}$. Cependant celui-ci est déplacé vers l'origine d'une grandeur au moins égale à 0,12 V. En effet, le coefficient k_M dans (2) est, ici, le taux de protonation de l'anion M^- . Comme la précision des mesures de courant est de l'ordre de 1% en polarographie, la condition minimale d'observation d'une vague à deux électrons est que le taux de protonation de M^- soit de deux ordres de grandeur plus grands que le taux de diffusion de M^-. Ceci signifie que si on obtient une seule vague à deux électrons, le potentiel $E_{1/2}$ obtenu est alors déplacé vers l'origine d'une quantité au moins égale à $0,059 \ Log_{10} 10^2 = 0,12$ V.

Le potentiel standard de réduction est alors :

$$E^{red}_{o} = E^{red}_{1/2} + 0,12 \text{ V} \qquad (7)$$

Nous avons constaté que suivant cette règle on doit prendre la relation (7) pour tous les corps sauf l'anthracène et le pérylène, avec lesquels les polarogrammes présentent deux vagues:

Tableau 1

$E^{red}_{1/2}$ / E S C	1ère vague	2è vague
Anthracène	- 1,95	- 2,50
Pérylène	- 1,67	- 2,26

Pour les potentiels de réduction, nos résultats ainsi que les résultats expérimentaux de différents auteurs (ex. Pysh et Yang et Bergman) sont en bon accord, le décalage est faible ($\simeq$ 0,05 V). Ceci est dû à l'utilisation des gouttes de mercure comme électrode de travail. En effet les gouttes de mercure présentent l'avantage suivant : comme elles sont renouve-

lées, la surface de l'électrode est toujours fraîche, les perturbations dues aux phénomènes intervenant à la surface d'une électrode unique n'existent pas Ce qui n'est pas le cas,comme on le verra pour l'oxydation où l'utilisation des gouttes de mercure n'est plus possible.

II . POTENTIEL D'OXYDATION

Par un raisonnement analogue au cas de la réduction, le potentiel de demivague de l'oxydation est donné par l'expression :

$$E_{1/2}^{ox} = E_o^{ox} + 0{,}059 \log_{10} \frac{k_{M^+}}{k_M} \qquad (8)$$

et pratiquement $E_{1/2}^{ox} = E_o^{ox}$

E_o^{ox} est le potentiel standard de la réaction :

$$M - e^- \rightleftharpoons M^+ \qquad (9)$$

Cependant le cation M^+ est souvent beaucoup moins stable que l'anion M^- . Il peut réagir avec le solvant ou avec les impuretés (notamment l'eau) existant dans la solution pour donner des réactions secondaires telles que :

$$M^+ + XY \longrightarrow MY. + X^+ \qquad (10)$$

$$MY. - e^- \longrightarrow MY^+ \qquad (11)$$

Le potentiel d'ionisation du radical MY. est, d'après la théorie plus faible que celui de la molécule M et la réaction (11), extrêmement rapide, rend la réaction (10) irréversible. (9) est encore la réaction qui

détermine le potentiel $E^{ox}_{1/2}$ dans la courbe courant-potentiel, mais le courant limite est deux fois plus grand, car il correspond à un processus total à deux électrons.

Hoijtink et coll. montrent aussi que, à cause des réactions (10) et (11), le potentiel de demivague ($E^{ox}_{1/2}$) est décalé vers l'origine. Pour obtenir le potentiel standard E^{ox}_{o} il est nécessaire de faire une correc-tion qu'il est difficile à déterminer exactement; cependant la valeur moyenne + 0,2 V correspond, d'après ces auteurs, à la valeur minimale nécessaire.

Sur les polarogrammes relevés au Laboratoire, nous constatons souvent les phénomènes mentionnés par Hoijtink et coll. : Ceci est dû à la qualité des solvants que nous avons utilisés , ces solvants sont fournis par les fabri-cants et ils n'ont pas subi les très nombreuses purifications qui nous per-mettraient d'obtenir les deux vagues d'oxydation.

Pour certains corps comme les rhodamines, nous constatons que le "mur" d'oxydation se déplace et remplace la vague polarographique. Ceci pourrait s'expliquer par l'oxydation catalytique de l'électrolyte de base sous l'effet du cation M^+ .

Les valeurs des potentiels d'oxydation données par différents au-teurs ne sont pas souvent les mêmes. Les décalages peuvent atteindre 0,2 V comme indique le tableau de comparaison suivant donné par Poever:

Potentiels $E^{ox}_{1/2}$ par rapport à l'électrode au calomel (en V)

Corps	(I)	(II)	(III)	(IV)
Anthracène	1,29	1,19	1,14	1,09
Pyrène	1,42	1,25	1,16	1,16
1-2Benzanthracène	1,39	1,33	1,22	1,18
Chrysène	1,59	1,52	1,43	1,35
Phénanthrène	1,75	1,58	1,53	1,50
Triphérylène	1,80	—	—	1,55

(I) Poever et White, avec électrode immobile en platine et le PTEA (0,1M) comme sel de base

(II) Gough et Poever, avec électrode tournant en Pt, et PTEA comme sel de base

(III) Lund avec électrode vibrante en Pt, et PNa comme sel de base

(IV) Pysh & Yang avec électrode tournant en Pt, et PNa comme sel de base

◉ Les potentiels de réduction et d'oxydation des corps que nous avons étudiés en écl sont présentés sur le tableau **2** où on a classé les corps suivant le critère défini au chapitre II. Compte-tenu de toutes les imprécisions exposées précédemment, nous estimons que les potentiels de réduction $E_{1/2}^{red}$ représentent les potentiels standard E_o^{red} à $\pm$ 0,05 V près, tandis que les potentiels d'oxydation $E_{1/2}^{ox}$ représentent E_o^{ox} à $\pm$0,2 V près.

Corps		$E^{ox}_{1/2}$ V	$E^{red}_{1/2}$ V	$\Delta E_{1/2}$ V	ΔS eV	$\Delta E_{1/2} - \Delta S$ eV	$\Delta E_{1/2} - h\nu_{écl}$ eV
Première famille	DPA	1,20	-1,90	3,10	3,00	+0,10	0,20
	DMA	0,81	-2,40	3,21	3,00	+0,21	0,21
	RU	1,10	-1,24	2,35	2,19	+0,16	0,16
	DPI	0,79	-1,92	2,70	2,56	+0,14	0,14
	Rh6G	1,20	-1,08	2,28	2,16	+0,12	0,12
	RhB	1,15	-1,00	2,15	2,02	+0,13	0,13
	FlNa	0,53	-1,88	2,41	2,25	+0,16	0,16
	TPI	0,98	-1,90	2,88	2,45	+0,35	0,35
Deuxième famille	N	1,52	2,60	4,12	4,35	-0,13	———
	A	1,10	-2	3,10	3,31	-0,21	0,38
	PE	0,85	-1,65	2,50	2,85	-0,35	0,20
	2-3 BA	0,81	-1,54	2,35	2,64	-0,29	0,06
	1-2 BA	1,19	-2,00	3,19	3,46	-0,27	———
	CO			3,28	3,64	-0,24	0,68
	CH	0,88	-2,30	3,18	3,43	-0,25	———
Troisième famille	PH	1,8	-2,47	3,98	4,24	-0,26	1,20
	PY	1,16	-2,08	3,24	3,38	-0,14	1,00
	CA	1,50?	-2,40	3,94	3,10	+0,84	1,40

TABLEAU 2

III.B _ CORRELATIONS EXPERIMENTALES

I. a)Dès 1950 Matsen et Watson ont indiqué que des corrélations devrai-ent exister entre les potentiels d'oxydo-réduction des hydrocarbures aromatiques et leurs énergies de transition singulets de plus grandes longueurs d'onde $h\nu\,(^1p)$. Bergman, en 1954 a vérifié expérimentalement les prévisions précédentes : Pour une série d'hydrocarbures essayés il obtint une relation linéiaire entre les potentiels de réduction $E^{red}_{1/2}$ et les énergies $h\nu\,(^1p)$ (fig. 2 a). La correlation est meilleure que celle existant entre les affinités d'électron A et les énergies $h\nu\,(^1p)$ des mêmes molécules.

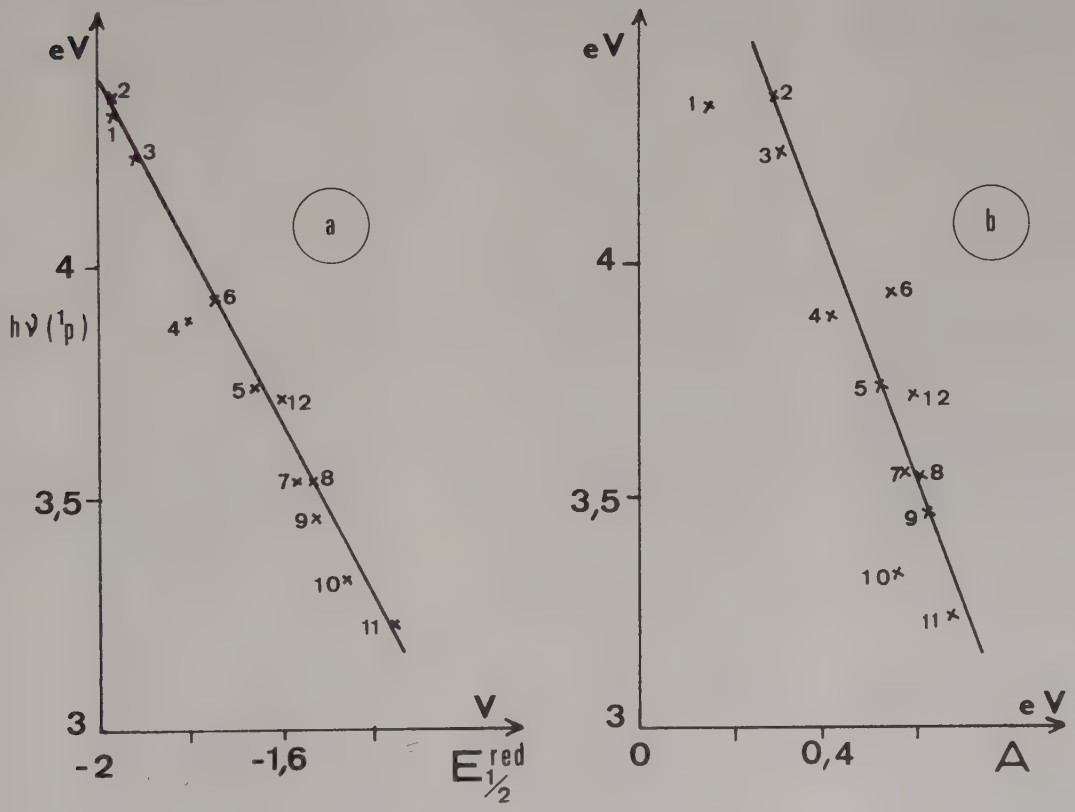


Fig 2

1, naphtalène; 2, triphérylène; 3, phénanthrène; 4, chrsène; 5, benzo(e)pyrène 6, benzo(c)phénanthrène; 7, dibenz(a,h)anthracène; 8, dibenz(a,j)anthracène; 9,,benz(a)anthracène; 10, anthracène; 11, benzo(a)pyrène; 12, pyrène.

b) Cette corrélation ainsi que plusieurs autres s'explique par le raisonnement simple suivant proposé initialement par Poever et coll. (1965): D'après ces auteurs, les potentiels standard correspondent, en eV, aux énergies électrochimiques nécessaires à l'apport ($\longrightarrow M^-$) ou l'extraction ($\longrightarrow M^+$) de la molécule M. Physiquement on peut poser (toutes les grandeurs sont en eV) :

$$E_o^{red} = A - \delta(M^-) + \gamma \qquad (1)$$

$$E_o^{ox} = I + \delta(M^+) + \gamma \qquad (2)$$

dans lesquelles:

- A est l'affinité d'électron de la molécule M et I son potentiel d'ionisation, tous les deux en phase gazeuse.
- $\delta(M^+)$ représentant la différence en énergie de solvatation de l'ion et la molécule:

$$\delta(M^+) = \alpha(M^+) - \alpha(M) \qquad (3)$$

$$\delta(M^-) = \alpha(M^-) - \alpha(M) \qquad (4)$$

où $\alpha(M)$ est l'énergie de solvatation réelle de M etc..

- γ est un terme constant dépendant de l'électrode de référence.

D'autre part en 1955, appliquant la théorie des O.M simple sur les hydrocarbures aromatiques alternants, Pople et Hush ont montré que, suivant cette théorie on a :

$$h\nu(^1p) = I - A \qquad (5)$$

$$I + A = \chi \quad \text{(Une constante)} \qquad (6)$$

d'où :

$$h\nu(^1p) = \chi - 2A \qquad (7)$$

$$h\nu(^1p) = 2I - \chi \qquad (8)$$

A partir des relations précédentes on déduisait notamment deux

résultats suivants : (résultats de Bergman)

1- La relation linéaire entre $E^{red}_{1/2}$ et $h\nu(^1p)$ implique que le terme $\delta(M^-)$ est une constante ou varie de la même façon que A. Ce même raisonnement s'applique pour la relation linéaire entre $E^{ox}_{1/2}$ et I : $\delta(M^+)$ est constante ou varie linéairement avec I.

2- Des relations (1) (2) et (5) on peut écrire :

$$E^{ox}_{1/2} - E^{red}_{1/2} = I - A + \delta(M^+) + \delta(M^-) \qquad (9)$$

$$\Delta E_{1/2} = h\nu(^1p) + \delta(M^+) + \delta(M^-) \qquad (10)$$

Pysh et Yang ont essayé de vérifier la relation (10) pour 13 hydrocarbures aromatiques alternants. Ils ont trouvé que les écarts $|\Delta E_{1/2} - h\nu(^1p)|$ pour ces corps est d'environ 0,3 V. Ce qui entre dans l'erreur probable des mesures de potentiels. Par conséquent Pysh et Yang conclurent que

$$\delta(M^+) + \delta(M^-) \neq 0 \qquad (11)$$

et

$$\Delta E_{1/2} \neq h\nu(^1p) \qquad (12)$$

c) On voit donc que les relations précédentes entre les potentiels électrochimiques et les données photophysiques (I, A ou $h\nu(^1p)$) sont déduites des relations (1) (2) et la théorie de Hükel sur les hydrocarbures aromatiques. Cependant en 1966, Becker et Chen ont montré que la relation expérimentale entre $h\nu(^1p)$ et (I - A) est :

$$h\nu(^1p) = (1{,}00 \pm 0{,}09)(I - A) - 3{,}58 \pm 0{,}3 \qquad (13)$$

ce qui est tout à fait différent de la relation théorique (5). La différence entre(13) et (5) est due au fait que la théorie simple de Hükel est insuffisante. Une des causes principales réside dans l'hypothèse selon laquelle le niveau d'énergie de la plus basse orbitale libre reste inchangé quelque soit l'état de la plus haute orbitale occupée. Celle-ci peut être

pleine (calcul de A) ou contient seulement un électron (calcul de $h\nu\,(^1p)$).

Le résultat de Pysh et Yang (12) reste valable et ceci n'est pas dû à la relation (11) car Becker et Chen ainsi que Poever et coll. ont trouvé que, pour six hydrocarbures aromatiques dans l'acétonitrile, on avait :

$$\delta(M^+) + \delta(M^-) = -3{,}57 \pm 0{,}1 \quad eV \qquad (14)$$

Les auteurs ont indiqué que la coïncidence des valeurs numériques de (13) et de (14) est fortuite, des facteurs tout à fait différents sont impliqués dans ces deux valeurs.

II. L'exemple que nous venons de présenter illustre l'état des connaissances actuelles sur les correlations entre les données électrochimiques et photophysiques des molécules organiques :

- De nombreuses correlations ont été trouvées expérimentalement, par exemple:
  - relations entre $E^{ox}_{1/2}$ et I ; entre $E^{red}_{1/2}$ et A .
  - relation entre $h\nu\,(^1p)$ et $\Delta E_{1/2}$.
  - relation entre $h\nu\,(^3p)$ et les potentiels des deux vagues de réduction :

$$h\nu\,(^3p) = -(2\,E^{red}_{1/2} + \Delta) + \text{constante.}$$

où Δ est la différence entre la 1ère et la 2è vague.

  - relation entre les énergies des états de transfert de charge des complexes "donneur-accepteur" avec les potentiels de réduction des accepteurs de ces complexes.

- Cependant ces correlations ne sont pas encore clairement établies du point de vue théorique. Pour obtenir ces correlations on suppose généralement que les termes $\delta(M^+)$ ou $\delta(M^-)$ soient constants ou varient de façon régulière avec I ou A. Or récemment Poever a montré, à l'aide des données expérimentales de plusieurs auteurs, que cette hypothèse n'est pas valable. Pour des séries de molécules différentes des variations de l'énergie de solvatation jusqu'à 1 eV ont été constatées; ce qui fait que les correlations entre $E^{red}_{1/2}$ et A n'ont

plus beaucoup de signification .

D'autre part, à notre avis, les relations (1) et (2) sont insuffisantes car elles ne tiennent pas compte de l'influence de l'électrode de travail (son potentiel d'extraction par exemple) dans les mécanismes d'extraction ($M \longrightarrow M^+$) ou de fixation ($M \longrightarrow M^-$) électrochimiques. Cette hypothèse simplificatrice reste elle aussi à vérifier.

III . C _ APPLICATION A L'E.C.L

I . Les seuils de potentiels d'excitation électrique sont $E^{ox}_{1/2}$ et $E^{red}_{1/2}$ A partir de ces potentiels se créent les ions de signes contraires nécessaires au mécanisme de l'écl. Le problème qui nous intéresse est le suivant : au seuil de l'excitation, quelle correlation existe entre l'énergie fournie électrochimiquement et l'énergie des photons émis. La réaction d'annihilation étant :

$$^2M^+ + {}^2M^- \longrightarrow {}^1M + {}^1M + h\nu_{écl.} \qquad (15)$$

★ En phase gazeuse, l'énergie dont dispose un couple d'ions (M^+ , M^-) avant leur interaction est égale à (I - A); en solution elle sera, par analogie

$$(I + \delta(M^+)) - (A - \delta(M^-)) \qquad (16)$$

où $\delta(M^+)$ et $\delta(M^-)$ sont les termes qui tiennent compte de la différence des énergies de solvatation de l'ion et la molécule M (définis par les relations (3) et (4)).

Supposons que les relations (1) et (2) soient valables, alors l'expression (16) est égale à :

$$(E^{ox}_{1/2} - E^{red}_{1/2}) = \Delta E_{1/2} \text{ en eV.}$$

★ Le problème revient donc à comparer $\Delta E_{1/2}$ avec l'énergie des photons émis $h\nu_{écl}(^1p)$. On constate que $(\Delta E_{1/2} - h\nu_{écl})$ est de l'ordre de 0,1 à 0,3eV pour les corps de la première famille, et pour ceux de la deuxième famille, elle est en moyenne légèrement plus grande et de l'ordre de 0,2 à 0,4 eV.

Ceci semble indiquer que l'interaction entre deux ions est plus forte pour les corps de la deuxième famille. Dans les deux cas, l'énergie libé-

rée par la réaction (15) est suffisante pour que les photons puissent être émis directement ($\Delta E_{1/2} > h\nu_{écl}$).

II. Si on compare maintenant $\Delta E_{1/2}$ avec l'énergie du premier état singulet excité de la molécule $\Delta S = S_1 - S_o$, on constate qu'il y a une différence entre les deux familles

Pour la 1ère famille $\Delta E_{1/2} > \Delta S$ (17)

Pour la 2ème famille $\Delta E_{1/2} < \Delta S$ (18)

* Avec les valeurs expérimentales de Pysh et Yang sur 13 hydrocarbures aromatiques alternants simples (2è famille) on constate qu'elles vérifient aussi l'inégalité (18). Les différences ($\Delta E - \Delta S$) sont toujours dans le même sens ($\Delta E - \Delta S$) < 0. Par conséquent il nous parait difficile de l'attribuer aux imprécisions des mesures sur $E^{ox}_{1/2}$ comme l'ont supposé Pysh et Yang. En outre l'inégalité est inversée pour les corps de la première famille. Les relations (17) et (18) devraient donc réfléter une certaine propriété physique des molécules. Cependant la théorie quantique des processus d'oxydo-réduction électrochimique, à notre connaissance, n'existe pas encore. L'explication physique des résultats (17) et (18) reste obscure. Nous les considérons ici comme un critère électrochimique de classement des corps écl car il correspond au classement spectroscopique défini au chapitre III.

Dans le chapitre IV on montrera que si $\Delta E_{1/2}$ correspond à l'énergie de l'état initial (de résonnance de charge) du complexe ($M^- - M^+$), les inégalités (17) et (18) conduisent alors aux dispositions des niveaux d'énergies différentes pour les deux familles de corps, donc à des propriétés différentes d'émission en écl.

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE DE L' E.C.L.

ooooo

Le mecanisme très simplifié de l'électrochimioluminescence peut être résumé à trois réactions, M étant la molécule fluorescente :

$$M \longrightarrow M^+ + e^- \qquad (1)$$

$$M + e^- \longrightarrow M^- \qquad (2)$$

$$M^+ + M^- \longrightarrow M + M + h\nu \qquad (3)$$

- Les réactions (1) et (3) représentent les transferts d'électrons no homogènes entre le métal de l'électrode et la molécule M : (1) oxydati anodique, (2) réduction cathodique.
- La réaction (3) représente l'annihilation des deux ions de signes co traires, conduisant à la régénération des deux molécules initiales avec émission d'un photon.

Les modèles qui ont été proposés par divers auteurs pour explique les nombreux résultats expérimentaux de l'écl peuvent se classer en 5 types :

1) Le premier postule la formation directe du premier état singu let excité $^1M^*$ par l'annihilation de M^+ avec M^- . Ce processus peut donner dans certains cas un excimère. (Bell telephone Labo.)

2) Le second postule la formation de $^3M^*$ par la même annihilatio de M^+ avec M^-. Cette réaction est suivie par le processus bien connu de l'annihilation triplet-triplet (ATT) entre deux $^3M^*$ pour donner ^1M avant l'émission. La désactivation de $^3M^*$ par M^+ ou M^- est introduite dans ce mécanisme par analogie avec les phénomènes observés en photolu minescence. (MIT ; Am.Cyan Cy; U.Austin)

3) Le troisième postule la formation directe des états excités d $^3M^*$ ou $^1M^*$ par le transfert hétérogène d'électrons venant de l'éle trode : l'oxydation de M^- ou la réduction de M^+, dans certaines cond

tions de polarisations, peuvent donner des états triplets $^3M^*$. L'ATT donne $^1M^*$. (Zweig et coll.)

4) Le quatrième postule la réaction de M^- avec les produits résultant de la décomposition de M^+ (ou du solvant) ou inversement la réaction de M^+ avec les produits de décomposition de M^- (ou du solvant). L'interprétation par les agrégats entre dans cette catégorie.

5) Le cinquième postule la formation d'un excimère ($^1M_2^*$) et étudie les propriétés des états électroniques de ce complexe par la même méthode qu'utilisent Azumi et Mc Glynn pour traiter les excimères en photoluminescence. (R.Signore)

On constate que ces interprétations sont partielles. Les quatre premières font abstraction de l'état intermédiaire formé par deux ions au moment du transfert d'électrons. La cinquième est très qualitative. D'autre part, elle ne tient pas compte des réactions (1)et (2), ce qui conduit à un grand décalage entre les valeurs théoriques et les résultats expérimentaux.

On se propose , dans cet essai d'interprétation théorique de l'écl, d'étudier l'état intermédiaire formé par deux ions au moment du transfert d'électron en tenant compte de ses origines électrochimiques (réactions (1) et (2)).

On commence par indiquer quelles sont les raisons qui nous ont guidés dans le choix du modèle et de la méthode de calculs. Puis on étudiera les propriétés des états électroniques du modèle choisi. On applique ensuite les valeurs numériques expérimentales aux calculs théoriques et on interprète les faits expérimentaux de l'écl à l'aide des résultats obtenus.

ooooo

A CHOIX DU MODELE ET DE LA METHODE DE CALCULS

I. CHOIX DU MODELE

a) La regénération des molécules neutres et la cinétique de la luminescence supposent un transfert de charge entre deux ions de signes contraires. Ceci n'est possible que si les ions sont suffisamment rapprochés pour que les orbitales se recouvrent. Au moment de ce transfert il existe donc diverses interactions entre deux ions.

b) L'attraction coulombienne constitue probablement l'interaction principale quand la distance entre deux ions est grande ($\geqslant$ 5Å). Cependant quand cette distance se réduit, on peut penser qu'il y aura des interactions d'origine quantique. Pour avoir une idée de cette interaction on peut considérer le diagramme simple des orbitales de Hük représentant les ions (fig.1)

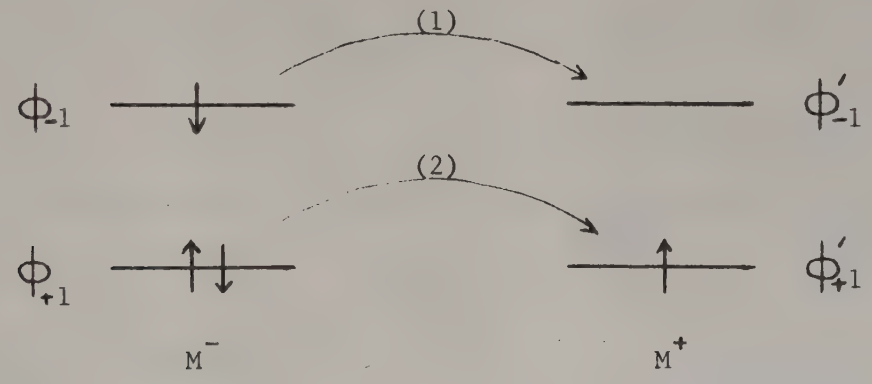


fig.1

Suivant que le transfert de l'électron de M^- se fait par le "chemin " (1) ou (2) on aboutit soit à un état excité de la première molécule, soit à l'état excité de la deuxième molécule.

L'interaction entre une molécule à l'état excité ($^1M^*$)et une molécule à l'état fondamental a été mise en évidence en photoluminescence et est connue sous le nom d'interaction par transfert d'exciton.

On voit qu'ici, contrairement au mécanisme des excimères en photoluminescence, c'est l'interaction par transfert de charge qui entraine

une interaction par transfert d'exciton.

c) Les deux remarques précédentes nous permettent de représenter schéma-tiquement le diagramme d'énergie potentiel d'un couple ($M^- + M^-$) :

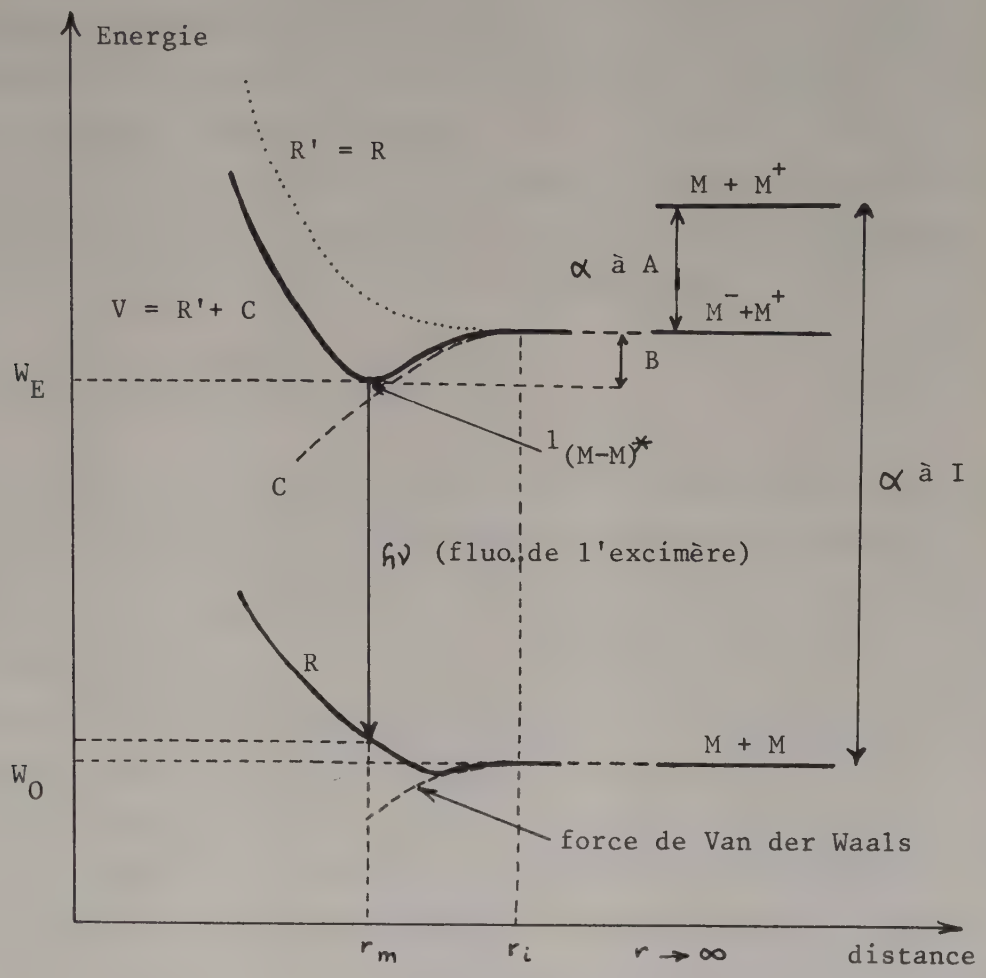


Figure 2

B : Energie " d'association" de l'excimère.

R : Répulsion de Pauli de deux molécules neutres à courte distance.

R': Répulsion entre $^1M^*$ et M.Comme les coordonnées nucléaires et électroniques internes ne changent pas quand la molécule est à l'état excité on peut supposer que R'(r) = R(r).

C : Attraction de Coulomb entre deux ions M^+ et M^-.

d) L'interprétation du diagramme nous suggère ceci :

- Le complexe formé par l'approche de deux ions de signes contraires est dans un état électronique excité. L'énergie "d'association" (B) dépend de la distance inter-ions. Elle se compose de l'attraction coulombienne

et de l'interaction par transfert d'exciton.

-L'état fondamental du complexe est instable. Les deux molécules initiales se séparent à cause de la répulsion de Pauli des deux molécules électriquement neutres.

Autrement dit le complexe (M^+-M^-) est un excimère,(c'est-à-dire qu'il existe seulement à l'état excité) de transfert de charge et de transfert d'exciton. Sa différence par rapport aux complexes de transfert de charge " donneur-accepteur" est la suivante : ces derniers existent à l'état fondamental et présentent donc une nouvelle bande d'absorption caractéristique tandis que les excimères sont détectés par l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence.

II. CHOIX DE LA METHODE DE CALCULS

a) Nous nous intéressons aux états électroniques excités de plus basses énergies de l'excimère défini précédemment. Ces énergies sont les valeurs propres de l'hamiltonien total $(\hat{H})$ du système formé de deux monomères. La résolution exacte de l'équation $\hat{H}\Psi = E\Psi$ est impossible Les théories moléculaires nous fournissent diverses techniques de calcul approchés, parmi lesquelles nous pensons que la méthode dite de la molécule composée convient le mieux à notre problème.

Cette méthode est une variante de la méthode semi-empirique développée par Pariser et Parr depuis 1954. Récemment elle a été utilisée avec succès, notamment par Kronijnenberg , Azumi et coll. dans l'interprétation des spectres des excimères en phase cristalline. Cette méthode de calculs consiste à décrire les états électroniques des électrons comme résultant de l'interaction de différentes configurations sous l'influence de l'hamiltonien total.Ces interactions sont exprimées en des termes dépendant seulement des orbitales localisées sur chaque partie du complexe.

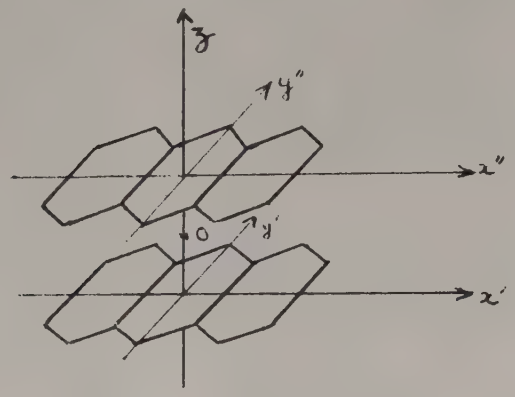
b) La famille des substances que nous traitons ici est celle des aromatiques alternants dont les structures et les propriétés spectroscopiques sont bien connues. Ces données sont nécessaires pour vérifier la validité des calculs et des approximations.

c) Nous supposons d'abord que l'excimère ait une structure symétrique la plus simple pour laquelle les deux monomères ont un axe de symétrie $\vec{Oz}$ commun. C'est la structure dite "sandwich" généralement adoptée

dans les études théoriques de complexes. Cette structure symétrique conduit à une interaction maximale entre les deux monomères donc à une stabilisation maximale.(Fig.3)

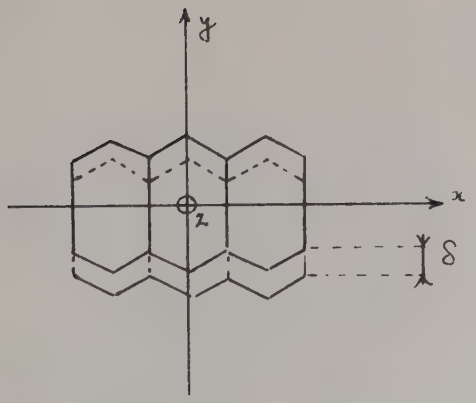
Cependant l'écl a lieu en solution, et par conséquent les positions réelles des ions M^- et M^+ sont probablement variées car l'attraction coulombienne est isotrope et d'autre part les "nuages électroniques" ont des extensions spatiales plus grandes que les squelettes des noyaux de carbone.

Nous compléterons ce modèle par une étude qualitative de l'influenc de la position relative des deux monomères. (fig.3' et 3").



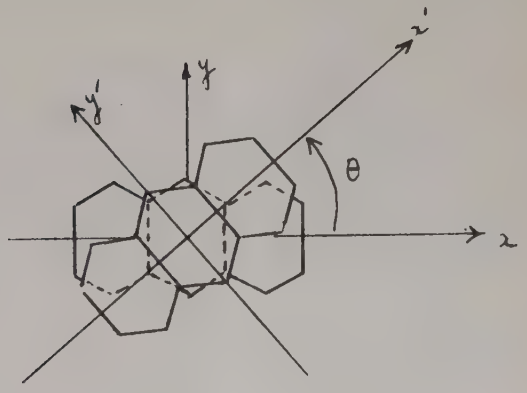
Groupe de symétrie D_{2h}

fig.3



Symétrie C'_{2h}

fig. 3'



Symétrie C_2

fig. 3"

B PROPRIETES ET ENERGIES DES ETATS EXCITES

I . Calculs formels

1) Hypothèses et notations

Pour distinguer les deux monomères constituant l'excimère $(M^+ - M^-)^*$ nous les désignons par les lettres M et M'. Les caractèristiques propres à M' sont affectés désormais de signe prime(').

a-Nous supposons que l'extraction d'un électron $(M \rightarrow M^+)$ ou l'apport d'un électron $(M \rightarrow M^-)$ ne font pas changer les orbitales moléculaires de la molécule M.

b-Les fonctions d'onde de ces orbitales moléculaires sont prises comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques des atomes de carbone de la molécule (approximation LCAO - MO)

$$\phi_m = \sum_{i=1}^{n} C_{m,i} \chi_i$$

Les atomes de carbone sont numérotés de i=1 à n et ceux qui font face dans l'excimère sont affectés du même indice.

c-Pour chaque monomère, on ne considère qu'un couple d'orbitales moléculaires ($m = \pm 1$) :

- la plus basse orbitale libre (PBOL)
- la plus haute orbitale occupée (PHOO)

de sorte qu'on a un problème à quatre électrons. La généralisation à un plus grand nombre d'orbitales ne présente pas de difficulté théorique cependant les fonctions d'ondes seront plus complexes et les configurations possibles plus nombreuses.

d-Dans l'approximation de Hükel où l'on se place et pour les hydrocarbures alternants que l'on considère spécialement ci-dessous, les coefficients $C_{m,i}$ des orbitales moléculaires (O.M) de chaque monomère satisfont à des relations simples dont les principales sont

$$\sum_i C^*_{m,i} C_{m,i} = 1$$

$$C_{m,i} = \pm C_{-m,i} \quad \begin{cases} + \text{ si i est étoilé} \\ - \text{ si i est non étoilé} \end{cases}$$

e- Pour les hydrocarbures aromatiques alternants appartenant au groupe de symétrie D_{2h} (comme naphtalène, anthracène...) on connaît les symétries des orbitales moléculaires dans l'approximation de Hükel :

	Φ_{+1}	Φ_{-1}	1er état excité	Polarisation transition
Naphtalène	A_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	$\Phi_{+1} \rightarrow \Phi_{-1}$ Suivant le petit axe $\vec{Oy}$
Anthracène	B_{3g}	B_{1u}	B_{2u}	
Tétracène	A_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	
Pentacène	B_{3g}	B_{1u}	B_{2u}	

Les transitions $\Phi_{+1} \longrightarrow \Phi_{-1}$ et $\Phi_{-1} \longrightarrow \Phi_{+1}$ sont polarisées suivant l'axe $\vec{Oy}$ de symétrie B_{2u} .

2) Configuration de l'excimère

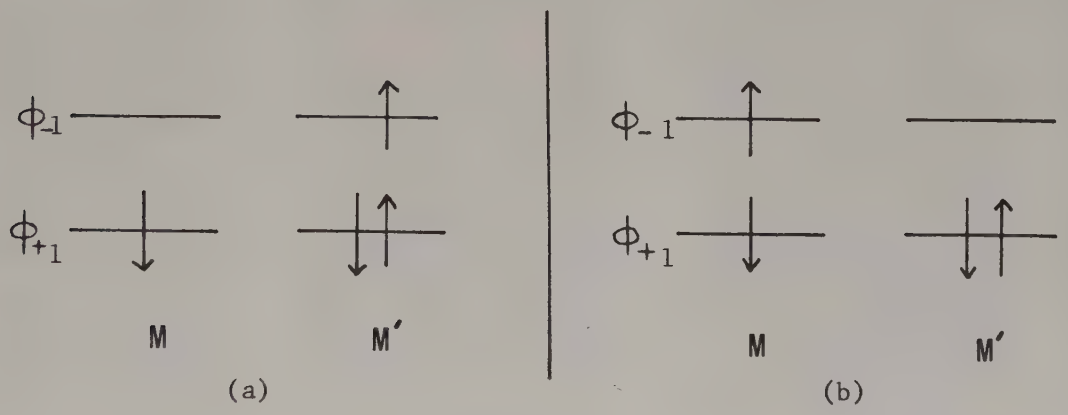


Figure 4

La figure 4 schématise les configurations singulets de l'excimère:

(a) représente une configuration dans laquelle un électron de l'orbital moléculaire +1 de la molécule M est transféré à l'orbitale -1 de M'.Cette configuration est notée $^1TC^{11'}$ (Transfert de charge). Si l'électron est transféré dans le sens inverse de M' à M ,on obtient une autre configura-tion notée $^1TC^{1'1}$.

(b) représente une autre configuration dans laquelle la molécule M est à l'état singulet excité. C'est un état localement excité $^1LE^{11}$ (L'électron passe de l'orbitale +1 à -1). Si c'est la molécule M' qui est à l'état singulet excité ,la configuration qui en résulte est notée $^1LE^{1'1'}$.

L'indice 1 en haut à gauche de ces notations désigne la multiplicité de l'état (1 pour singulet, 3 pour triplet).

Les configurations triplets correspondantes aux configurations singulets précédentes sont notées respectivement:

$$^3TC^{11'}\ ,\ ^3TC^{1'1}\ ,\ ^3LE^{11}\ ,\ ^3LE^{1'1'}\ .$$

3) Energies des états excités avant l'interaction de ces configurations

Le tableau suivant indique les énergies des configurations singulets définies précédemment par rapport au fondamental $\mathcal{V}_o$.

Singulets		Triplets	
configuration	énergie	configuration	énergie
$^1LE^{11}$	E_V	$^3LE^{11}$	E_T
$^1LE^{1'1'}$	E_V	$^3LE^{1'1'}$	E_T
$^1TC^{11'}$	$E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2} - C\ (R)$	$^3TC^{11'}$	$E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2} - C\ (R)$
$^1TC^{1'1}$	$E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2} - C\ (R)$	$^3TC^{1'1}$	$E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2} - C\ (R)$

Tableau 1

Ev : Energie du premier singulet excité du monomère

E_T : Energie du premier triplet excité du monomère.

$E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2}$: Energie de formation de la paire d'ions $(M^+ - M^-)$ en solution

C(R):Energie de l'interaction de Coulomb entre ces deux ions.

Commentaires

- L'attribution des énergies aux états localement excité est évident Cependant pour les états de transfert de charge , nous avons pris ici la différence ($E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2}$) comme énergie de formation de la paire d'ions $(M^+ - M^-)$ en solution à la place de(I-A) utilisé généralement dans

les théories de l'excimère en photoluminescence. (I est le premier potentiel d'ionisation du monomère et A est son affinité d'électron). La raison en est la suivante : I et A sont déterminés en phase gazeuse tandis qu' en écl les molécules et les ions sont solvatés. Il faut donc tenir compte des énergies de solvatation des ions et molécules, ce qui revient à remplacer (I-A) par :

$$I - A + \delta_{M^+}(s) + \delta_{M^-}(s) = E_{1/2}^{Ox} - E_{1/2}^{Red} = \Delta E_{1/2}$$

Cette relation a été établie dans le chapitre précédent.

- A ce stade d'approximation (d'ordre zéro), on voit que seules les énegies des états de transfert de charge varient avec la distance entre deux monomères par l'intermédiaire de C(R)

4) Interaction de configuration du premier ordre

1- Interaction entre les états localement excités: états de transfert d'exciton

Les états $^1LE^{11}$ et $^1LE^{1'1'}$ sont soumis à une interaction du premier ordre car ils sont de même symétrie (B_2u), de même multiplicité 1 et de même énergie E_v. Cette interaction provient de celle des deux moments de transition dipolaires électriques des deux monomères. Le résultat de l'interaction est un éclatement en deux nouveaux état notés $^1Ex^+$ et $^1Ex^-$ dont les expressions sont, par raison de symétrie des deux monomères

$$^1Ex^{\pm} \quad \begin{cases} ^1E_x^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^1LE^{11} + ^1LE^{1'1'} \right] \\ ^1E\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^1LE^{11} - ^1LE^{1'1'} \right] \end{cases}$$

Les énergies de ces états se calculent par la théorie des perturbations Au premier ordre on a :

$$\mathcal{E}(^1Ex^{\pm}) = E_V + \frac{1}{2} \langle ^1Ex^{\pm} | \hat{H} | ^1Ex^{\pm} \rangle$$

$$\mathcal{E}(^1Ex^{\pm}) = E_V \pm \Gamma$$

$\hat{H}_{in}$: hamiltonien d'interaction = $- \frac{\vec{\mu_M} \vec{\mu_{M'}}}{R^3}$

μ_M & $\mu_{M'}$ sont les moments de transition dipolaire électrique de M et M' ; R la distance séparant les deux molécules.

Dans l'approximation des molécules sphériques et dans notre cas où deux moments sont égaux et parallèles à Oy, la valeur de Γ se calcul aisément et on obtient :

$$\Gamma = \frac{|\mu_M|^2}{R^3}$$

⊖ L'interaction entre deux états $^3LE^{11}$ et $^3LE^{1'1'}$ est négligeable car la transition triplet - singulet dans chaque monomère est interdite. Cependant il est commode d'écrire les configurations triplets sous for de combinaisons symétriques de même énergie, appelées encore excitons · triplets

$$^3Ex^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^3LE^{11} \pm {}^3LE^{1'1'} \right]$$

Ces contigurations ont même énergie E_T.

2- Interaction entre états de transfert de charge : états de résonnance de charge .

a) Les états de transfert de charge $^1TC^{11'}$ et $^1TC^{1'1}$ interagissent entre eux conduisant à deux états de résonnance de charge

$$^1RC^{\pm} \quad \begin{cases} ^1RC^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^1TC^{11'} + {}^1TC^{1'1} \right] \\ ^1RC^{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^1TC^{11'} - {}^1TC^{1'1} \right] \end{cases}$$

d'énergie

$$\mathcal{E}(^1RC^{\pm}) = E^{Ox}_{1/2} - E^{Red}_{1/2} - C(R) \pm \varepsilon$$

Cependant l'énergie d'interaction ε est, d'après Azumi et coll. extrêmement faible. Dans l'approximation du premier ordre elle est égale à zéro car les configurations $TC^{11'}$ et $TC^{1'1}$ s'obtiennent en transférant les électrons dans deux sens opposés. Nous prenons donc à cette approximation près :

$$\mathcal{E}(^1RC^{\pm}) = E_{1/2}^{Ox} - E_{1/2}^{Red} - C(R)$$

b) De même pour les états triplets, on a deux états de résonnance de charge de même énergie :

$$^3RC^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[^3TC^{11'} \pm {}^3TC^{1'1} \right]$$

3- Après interaction de configuration du premier ordre on obtient les résultats suivants :

Singulets			Triplets	
configurat^{n}	énergie	symétrie	configurat^{n}	énergie
$^1Ex^+$	$E_V + \frac{\mu^2}{R^3}$	B_{2u}	$^3Ex^+$	E_T
$^1Ex^-$	$E_V - \frac{\mu^2}{R^3}$	B_{3g}	$^3Ex^-$	E_T
$^1RC^+$	$\Delta E_{1/2} - C(R)$	B_{2u}	$^3RC^+$	$\Delta E_{1/2} - C(R)$
$^1RC^-$	$\Delta E_{1/2} - C(R)$	B_{3g}	$^3RC^-$	$\Delta E_{1/2} - C(R)$

Tableau 2

Les symétries des états $^1Ex^+$ appartenant au groupe D_2h, ont été étudiées par Mc Glynn et coll. Nous les indiquons dans le tableau 2.

Nous n'avons pas déterminé les symétries des états triplets car notre problème est de déterminer l'état singulet de plus basse énergie qui est le niveau de départ de l'émission écl.

5) Interaction de configuration du deuxième ordre

⊖ Pour les excimères en photoluminescence, Murell et Tanaka ainsi que plusieurs auteurs ont montré qu'aux faibles distances intermono mères, l'interaction de configuration de deuxième ordre entre états d' énergies différentes est importante. Cette interaction conduit à un

abaissement notable du niveau de plus basse énergie et elle seule, permet d'interpréter théoriquement les spectres d'excimères.

A priori, nous n'avons aucune idée sur la distance inter-ions au moment du transfert de charge, il et donc prudent de tenir compte de l'interaction du deuxième ordre avant de faire des applications numérique

Parmi les configurations résultant de l'interaction du premier ordre il y a deux couples de symétrie qui peuvent entrer en interaction du deuxième ordre.

$^1Ex^+$ et $^1RC^+$ de symétrie B_{2u}

$^1Ex^-$ et $^1RC^-$ de symétrie B_{3g}

Pour chaque couple, les énergies de deux nouveaux états s'obtiennent en résolvant l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - S_{ab}E \\ H_{ba} - S_{ba}E & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$

où

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_a \rangle \\ H_{ab} &= \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_b \rangle \qquad (I) \\ S_{ab} &= \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle \end{aligned}$$

Ψ_a et Ψ_b représentent les fonctions d'onde des configurations en interaction.

Le problème se ramène donc à calculer les éléments tels que (I). Ces calculs formels ont été faits par de nombreux auteurs . Nous pensons utile de préciser ici la méthode et les approximations avant d'indiquer les résultats.

On écrit l'hamiltonien total du système sous la forme :

$$H = H^C + \sum_{\nu<\mu} \frac{1}{r_{\nu\mu}}$$

où $\frac{1}{r_{\nu\mu}}$ est la répulsion entre les électrons ν et μ et

$$H^C = \sum_{\nu} H^C(\nu)$$

$H^C(\nu)$ représente l'effet du noyau et les électrons internes sur l'électron ν .

- Calculs des intégrales de recouvrement S_{ab}

Méthode : On exprime ces intégrales $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$ en fonction des intégrales de recouvrement des orbitales atomiques. Ceci est possible car les configurations $^1Ex^{\pm}$ et $^1RC^{\pm}$ sontdes combinaisons des produits de fonctions d'onde ϕ_m de chaque monomère. Celles-ci sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (χ_i).

Approximation:

- A l'intérieur d'une molécule on se place dans l'approximation de non recouvrement des orbitales atomiques

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- Entre deux molécules M et M' on ne tient compte que des orbitale atomiques qui se font face :

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} S$$

avec $$S = \langle \chi_i | \chi'_j \rangle$$

Ces deux approximations permettent une simplification importante des intégrales de recouvrement des orbitales moléculaires $\langle \phi_m | \phi'_m \rangle$

On a : $m = \pm 1$

$$\langle \Phi_m | \Phi'_m \rangle = \sum_i \sum_j C^*_{m,i} \cdot C_{m,j} \langle \chi_i | \chi'_j \rangle$$

$$\langle 1|1 \rangle = \langle -1|-1 \rangle = \sum_i C^2_{m,i} S = S \sum_i C^2_{m,i} = S$$

Résultat : Avec ces approximations le calcul des intégrales telles que $\langle {}^1Ex^- | {}^1RC^- \rangle$ et $\langle {}^1Ex^+ | {}^1RC^+ \rangle$ se simplifie. Azumi, Armstrong et Mc Glynn donnent les expressions suivantes :

$$\langle {}^1Ex^- | {}^1RC^- \rangle = \frac{2S}{1+S^2}$$

$$\langle {}^1Ex^+ | {}^1RC^+ \rangle = 0$$

Ceci signifie que seule l'interaction entre deux configurations moins est importante

- Eléments de matrice H_{ab} :

Méthode : On développe l'intégrale cherchée en fonction de deux intégrales de Coulomb, deux intégrales d'échange et deux intégrales de résonnance faisant intervenir les orbitales moléculaires de chaque monomère.

Ces intégrales sont à leur tour développées en fonction des intégrales portant sur les orbitales atomiques :

Résultat : Azumi et coll. donnent les expressions suivantes

$$\langle {}^1Ex^- | \hat{H} | {}^1RC^- \rangle = (1-S^4)^{-1} \Big[(-5S+6S^3) \langle 11|11\rangle - (-7S+6S^3) \langle 11|1'1\rangle$$
$$-S^3\langle 1-1|1\ -1\rangle - (2S-S^3)\langle 1-1|1'-1'\rangle$$
$$-(-6S+2S^3) \langle 1\ |H^C|\ 1\rangle - (-2+6S^2)\langle 1|H^C|1'\rangle \Big]$$

$$\langle {}^1Ex^+ | H | {}^1RC^+ \rangle = (1 - S^2)^{-2} (S - 3S^3) \Big[\langle 11|11\rangle + \langle 11|1'1'\rangle \Big]$$

dans lesquelles

$$\langle ij|k1\rangle = \int \phi_i^*(\nu)\, \phi_k(\mu)\, \frac{1}{r_{\nu\mu}}\, \phi_j(\nu)\, \phi_\ell^*(\mu)\, d\tau$$

$$\langle i\,|\overset{C}{H}|\,j\rangle = \int \phi_i(\nu)\, H^c(\nu)\, \phi_j(\nu)\, d\tau$$

- Energies des états excités après interactions du deuxième ordre.

Une fois choisi les orbitales atomiques (par exemple orbitales de Slater) on peut calculer numériquement les éléments de matrice et résoudre l'équation séculaire. La figure 5 représente le diagramme schématique des niveaux d'énergie de l'excimère avant et après les interactions de configurations. Celles-ci ont pour effetd'augmenter l'énergie de la configuration la plus haute et d'abaisser celle de la configuration la plus baisse.

La notation $[^1RC^-]$ signifie qu'il s'agit d'une configuration à forte contribution de $^1RC^-$ dont l'expression est :

$$[^1RC^-] = N \left[a\,^1RC^- + b\,^1Ex^- \right]$$

avec $a \gg b$ et $N = (a^2 + b^2)^{-1/2}$

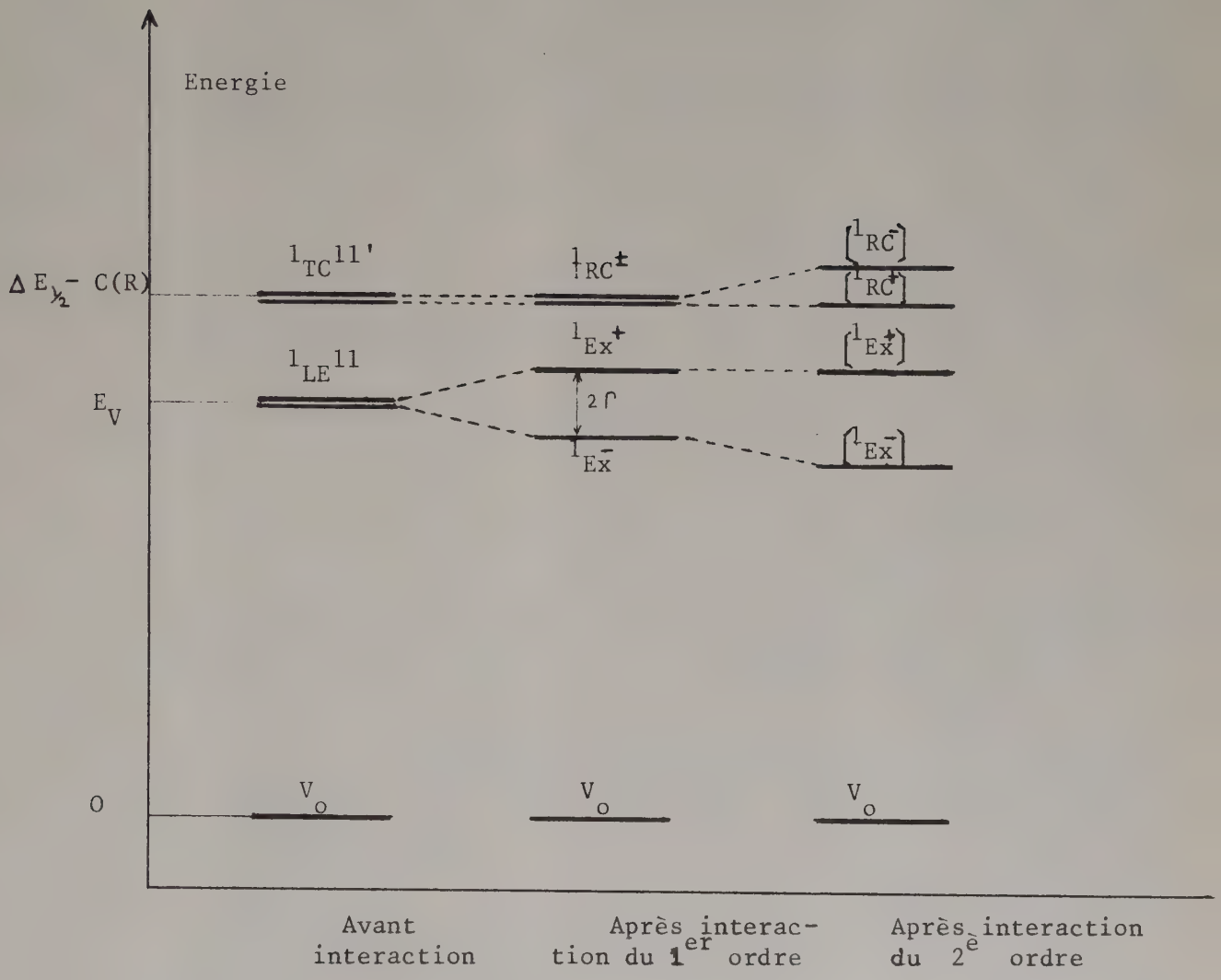


Fig.5

II . Applications numériques

1) Energies des états excités après interaction du premier ordre

a-
$$\mathcal{E}(^1RC^{\pm}) = \Delta E_{1/2} - C(R)$$
$$\mathcal{E}(^1Ex^{\pm}) = E_V \pm \frac{\mu^2}{R^3}$$

-L'Energie d'attraction coulombienne est calculée suivant la formule approchée :

$$C(R) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{e^2}{R}$$

Dans le diméthylformamide on a $\varepsilon_r = 35,5$ d'où

$$C(R) = \frac{0,41}{R(\text{Å})} \quad (\text{eV})$$

$$\frac{\mu^2}{R^3} = \frac{\mu^2 \ (\text{debye})^2}{1,6.R^3 \ (\text{Å})^3} \ (\text{eV})$$

Les tableaux 3 et 4 donnent les valeurs numériques (en eV) des énergie des états excités après interaction du premier ordre.

Tableau 3 : Energies des états $^1RC^{+}$

Substances	$\Delta E_{1/2}$	E_V	R : 3Å	R : 4Å	R : 5Å
Naphtalène	4,12	4,35	3,98	4,02	4,04
Anthracène	3,05	3,31	2,81	2,95	2,97
(Phénanthrène)	3,98	4,24	3,84	3,88	3,90
Pyrène	3,26	3,72	3,12	3,16	3,18
Tétracène	2,35	2,60	2,11	2,25	2,27
Pérylène	2,52	2,95	2,38	2,42	2,44
D.P.A	3,10	3,06	2,86	3,00	3,02
R.U	2,38	2,30	2,24	2,28	2,30
D.M.A	3,10	3,00	2,86	3,00	3,02
(D.P.I.)	2,70	2,56	2,56	2,60	2,62

Tableau 4 : Energies des états $^1Ex^{\pm}$

Substances	E_v	R : 3Å		R : 4Å		R : 5Å	
		$^1Ex^+$	$^1Ex^-$	$^1Ex^+$	$^1Ex^-$;	$^1Ex^+$	$^1Ex^-$
Naphtalène	4,35	4,60	4,09	4,46	4,24	4,40	4,30
Anthracène	3,31	3,50	3,12	3,38	3,23	3,35	3,27
(Phénanthrène)	4,24	4,49	4,00	4,35	4,13	4,29	4,19
Pyrène	3,72	4,28	3,16	3,96	3,48	3,84	3,60
Tétracène	2,60	2,85	2,35	2,71	2,49	2,65	2,55
Pérylène	2,95	3,75	2,16	3,25	2,65	3,10	2,70
D.P.A	3,05	3,85	2,25	3,35	2,75	3,20	2,90
R.U.	2,30	3,10	2,24	2,60	2,00	2,45	2,15
D.M.A	3,00	3,80	2,20	3,30	2,70	3,15	2,85
(D.P.I)	2,56	3,36	1,76	2,86	2,26	2,71	2,41

b- Positions relatives des états $^1RC^{\pm}$ et $^1Ex^{\pm}$

Les valeurs numériques précedentes nous permettent de distinguer deux familles de substances :

- les hydrocarbures aromatiques plans ($\Delta E_{1/2} < E_V$) pour lesquels on a

$$\mathcal{E}(^1RC^{\pm}) < \mathcal{E}(^1Ex^-) < \mathcal{E}(^1Ex^+)$$

- les aromatiques substitués par des groupements phényl ou méthyl (RU, DMA, DPA) pour lesquels on a

$$\mathcal{E}(^1Ex^-) < \mathcal{E}(^1RC^{\pm}) < \mathcal{E}(^1Ex^+)$$

Les figures 6 représentent les positions relatives des niveaux d'énergies pour ces deux familles :

fig. 6a

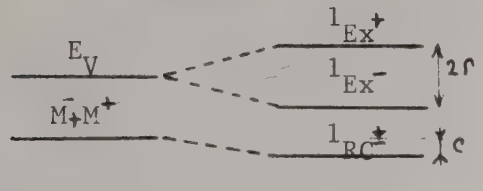
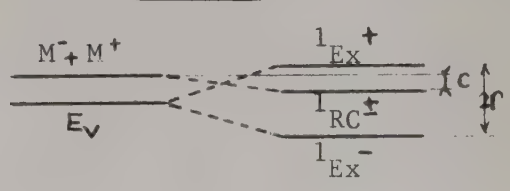


fig. 6b



2) Energies des états excités après interaction du deuxième ordre

Les calculs numériques simples ne sont plus possibles. Nous nous contentons de discuter sur l'ordre de grandeur de la correction du deuxième ordre. Pour cela, nous donnons ci -dessous quelques valeurs numériques obtenues par Mc Glynn et coll. sur le naphtalène en effectuant les calculs à l'aide d'ordinateurs.

Etats eV	3Å	3,5 Å	4 Å	5 Å	6 Å
$(B_{3g})\ {}^1RC^-$	2,6401	3,7534	4,1261	4,2341	4,2579
$(B_{2u})\ {}^1RC^+$	4,1392	4,3953	4,3916	4,3446	4,3215
$(B_{2u})\ {}^1Ex^+$	5,4014	5,4306	5,6943	6,1759	6,5364
$(B_{3g})\ {}^1Ex^-$	6,9073	5,8369	5,7571	6,1766	6,5364

La distances intermonomère dans l'excimère de naphtalène est de l'ordre de 3,5 Å d'après les mesures expérimentales de Birks et coll. Si nous prenons cette valeur pour R nous constatons que l'interaction du deuxième ordre conduit à un abaissement de 0,25 eV du niveau de plus faible énergie.

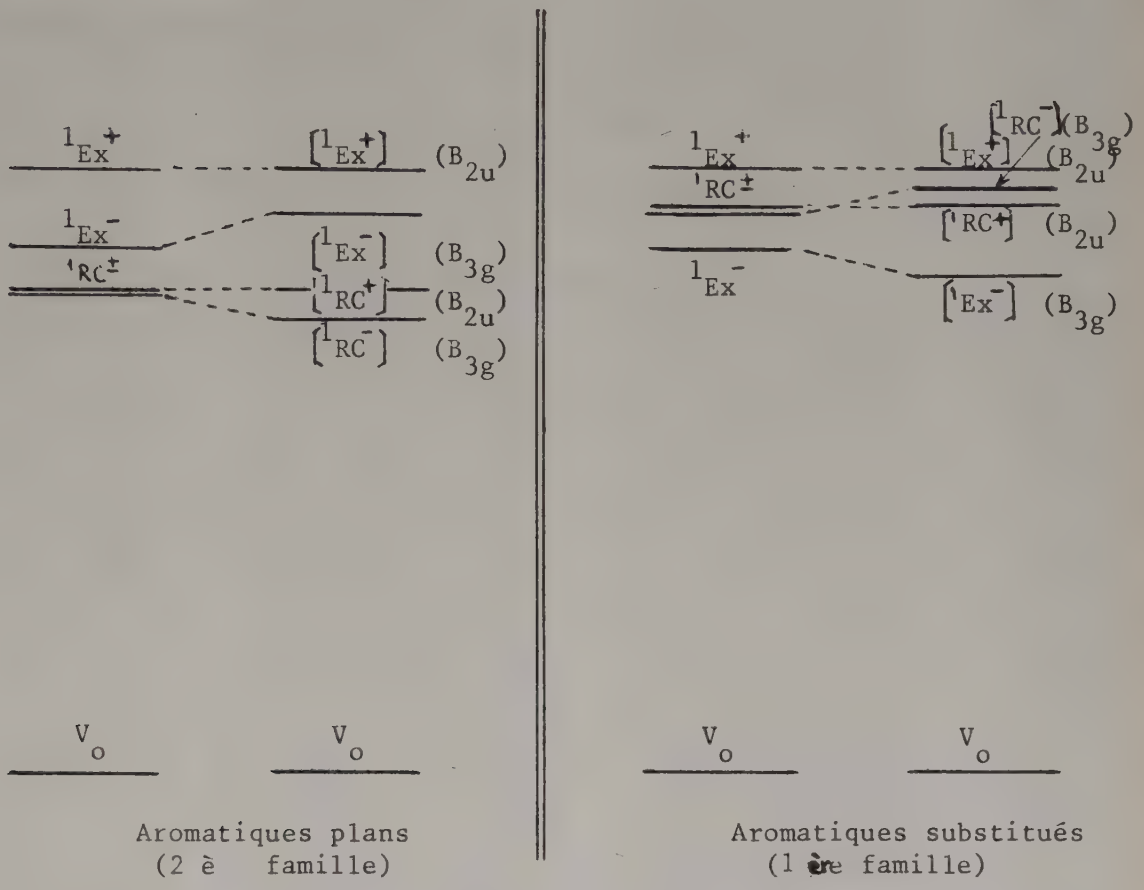
. Si nous prenons cette valeur moyenne de 0,25 eV pour la correction du deuxième ordre (R # 3 Å) nous obtenons les valeurs suivantes pour les états de plus basses énergie $[{}^1RC^-]$ de la deuxième famille : (appelation utilisée dans les chapitres précédents)

Substances	3 Å	3,5 Å	4 Å
Anthracène	2,56	2,63	2,70
(Phénanthrène)	3,59	3,61	3,63
Pyrène	2,87	2,88	2,89
Pérylène	2,13	2,15	2,17
Tétracène	1,86	1,93	2,00

. Pour les corps de la première famille la correction du deuxième ordre doit être plus faible. Car d'une part l'écart d'énergie entre les états

en interaction est plus grand, d'autre part l'encombrement stérique de la molécule empêche le rapprochement des deux monomères à courte distance.

b) Positions relatives des niveaux d'énergie après interaction du deuxième ordre :



3) Transitions radiatives à partir des états excités de plus basses énergies :

a- Importance des états de résonnance de charge :

Le transfert de charge entre deux ions de signes contraires est la première étape de l'interaction entre deux monomères. On peut donc penser que les états de résonnance de charge jouent un rôle important en écl. Ce sont les états excités " de départ" qui conduisent finalement à l'émission ecl. Les états de transfert d'exciton introduits dans les calculs précédents jouent le rôle des états perturbateurs contrairement à ce qui se passe en photoluminescence.

b- Transitions radiatives vers l'état fondamental.

Les positions relatives des niveaux d'énergies étant différentes

pour deux familles de substances, on prévoit donc deux comportements différents

Première famille : L'état de résonnance de charge de plus basse énergie est l'état $[^1RC^+]$ de symétrie B_{2u} . La transition de cet état vers l'état fondamental est donc permise ($u \longleftrightarrow g$). On s'attend à une transition radia--tive efficace.

Deuxième famille : L'état de résonnance de charge de plus basse énergie est l'état $[^1RC^-]$ de symétrie B_{3g}. La transition de cet état vers l'état fondamental totalement symétrique (A_{1g}) est interdite par la règle de sélec--tion de parité ($g \not\longleftrightarrow g$). La transition radiative est donc peu intense.

c- Transitions entre divers états excités :

Pour les dimères appartenant au groupe de symétrie D_{2h} les règles de sélection de symétrie nous permettent de prévoir les transitions radiatives entre états excités précédents. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous à double entrée : lorsque la transition entre deux états est per--mise la case correspondante comporte la direction de polarisation, si la tran--sition est interdite, la case est vide.

	V_o	$^1RC^-$	$^1RC^+$	$^1Ex^-$	$^1Ex^+$	
V_o			y		y	A_{1g}
$^1RC^-$			z		z	B_{3g}
$^1RC^+$	y	z		z		B_{2u}
$^1Ex^-$			z			B_{3g}
$^1Ex^+$	y	z				B_{2u}

$B_{2u} \times B_{3g} = B_{1u}$

$B_{2u} \times A_{1g} = B_{2u}$

axes	symétrie
$\overrightarrow{O\ x}$	B_{3u}
$\overrightarrow{O\ y}$	B_{2u}

C . INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

ooooo

1) Intensités et spectres

L'étude théorique précédente nous permet aussi de distinguer deux famil-les de corps classées dans les chapitres précédents suivant les résultats expérimentaux :

a) Les corps de la première famille ($\Delta E_{1/2} > E_V$) sont pour la plupart des hydrocarbures aromatiques substitués par des groupements phényl ou méthyl Ces groupements, en général, ne sont pas dans le même plan que la molécule in-tiale à cause des répulsions des atomes d'hydrogène. La molécule n'est plus plane. Par exemple pour le DPA (ou le RU) l'angle que font les phényl avec le plan des noyaux d'anthracène (ou de tétraène) est de l'ordre de 60°. Cet enco-brement stérique empêche l'approche des deux molécules à courte distance, ($R < 5\mathring{A}$) . L'interaction par transfert d'exciton est donc plus faible ($\propto \frac{1}{R^3}$ La contribution des états $^1Ex^{+-}$ est peu importante pour ces substances. L'état de résonnance de charge de plus basse énergie de cette famille est l'état $\left[{}^1RC^{+}\right]$ de symétrie B_{2u}. La transition de cet état vers l'état fondamental est permise $B_{2u} \longrightarrow A_{1g}$. On s'attend à une émission écl intense dont le spectre sera sans structure et il correspond à celui de la fluorescence du monomère.

Les valeurs théoriques et expérimentales de la bande d'émission d'énerg la plus grande sont :

	Théorique	Expérimental
DPA	3,02	3
RU	2,30	2,30
DMA	3,02 & 2,70	3 & 2,60
(DPI)	2,60	2,56

b) Les hydrocarbures aromatiques plans comme naphtalène, anthracène,

tétraène, phénanthrène...etc, appartiennent à la deuxième famille, pour la-
-quelle il faut tenir compte de l'interaction du deuxième ordre, ($\Delta E_{1/2} < E_V$)
L'état excité de plus basse énergie de ces hydrocarbures est l'état de réson-
-nance de charge $\left[{}^1RC^-\right]$ de symétrie B_{3g}. La transition radiative vers l'
état fondamental est interdite par la règle de sélection de parité. Cependant
à cause des états vibroniques et l'écart probable de la géométrie réelle de
l'excimère par rapport à la structure supposée symétrique, cette interdiction
est partiellement levée. L'écl de ces substances doit être faible et décalée
vers le rouge par rapport aux spectres de fluorescence du monomère seul.
C'est ce qui a été déjà observé.

Les valeurs calculées et expérimentales correspondant aux longueurs
d'onde les plus courtes de l'écl sont résumées dans le tableau 5 :

	Théorique	Expérimental
Anthracène	2,63	2,47
(Phénanthrène)	3,61	3,09
Pyrène	2,88	2,17
Tétraène	1,93	1,90
Pérylène	2,16	2,10

On constate que les valeurs théoriques sont plus grandes que les valeurs
expérimentales. Ceci pourrait résulter de plusieurs causes :

- les approximations de la méthode de calcul
- l'imprécision sur la détermination des potentiels d'oxyda-
tion et de réduction (erreur totale estimée à $\pm$ 0,10 V)
- On n'a pas tenu compte de la répulsion de Pauli qui peut
augmenter l'énergie de l'état fondamental du complexe ($M^- - M^+$) donc réduire
les valeurs calculées. (diagramme p. IV 4)

Commentaires :

* Le DMA est un cas particulier car bien qu'il soit constitué par la substi-
tution des groupements méthyl aux positions 9 et 10 de la molécule anthracène
il reste plan. On peut donc concevoir qu'il y ait deux possibilités d'asso-
-ciation suivant la position relative des deux ions

au moment du transfert de charge :

. Si les plans des deux monomères sont parallèles,l'interaction est for et on est dans la situation des corps de la deuxième famille. L'émission est faible et provient de l'état $\left[{}^1RC^-\right]$ d'énergie égale à 2,70 eV.

. Dans le cas où ces plans ne sont pas parallèles,l'encombrement des groupements méthyl empêche le rapprochement des deux ions et le DMA se comporte comme un corps de la première famille. L'émission se fait à partir de l'état ${}^1RC^+$ d'énergie égale à 3,02 eV.

La situation réelle est probablement un mélange de ces deux cas extrêmes car on observe sur le spectre écl du DMA deux bandes d'énergies respectives 2,60 eV et 3,00 eV.

* Une autre explication possible de l'émission écl des corps de la première famille est la suivante : étant donné que les deux monomères ne peuvent pas se rapprocher trop près l'un de l'autre,l'énergie "d'associa--tion" du complexe est faible ($B \leq 0{,}1$ eV). Par conséquent l'excimère n'existe pas réellement. Le transfert de charge entre deux monomères con--duit l'un des deux à l'état singulet excité ce qui conduit à l'émission écl correspondant à la fluorescence du monomère seul.

* Les valeurs numériques théoriques des niveaux d'énergie des excimère que nous donnons dans les tableaux précédents ne présentent en fait que des valeurs approchées,obtenues par des estimations simples dans le but de donner au modèle proposé (de l'écl) un certain caractère "quantitatif" et de le justifier partiellement. Les calculs théoriques réels sont beaucoup plus complexes et constituent le travail de théoriciens,ce que nous ne pouvons faire dans le cadre de notre étude sur l'électrochimioluminescence

* Le raisonnement sur les symétries des états électroniques ne s'appli--ue qu'aux monomères et excimères de même symétrie D_{2h}.Ce n'est pas le cas du DPI ou du phénanthrène. Ces corps sont aussi inclus dans les tableaux des énergies des états électroniques car ils sont souvent cités dans la litérature sur l'écl et le calcul approché des énergies ne tient pas compt de la symétrie moléculaire.

2) Influence des positions relatives des deux monomères.

a) Influence d'un déplacement parallèle à Oy d'un monomère dans son plan. (Figure 3',p.IV 6)

Physiquement on peut prévoir une diminution de l'énergie d'associa-tion B de l'excimère à cause d'une réduction du recouvrement des orbitales et donc de l'interaction. L'attraction de Coulomb diminue légè-rement tandis que l'interaction de transfert d'exciton est réduite plus fortement. En photoluminescence les calculs effectués par F.L.Minn et col (sur les excimères du naphtalène,du fluorène et du dibenzofurane) donnent une variation maximale de 2500 cm^{-1} (0,31 eV) dans l'énergie de l'excimè-re pour un déplacement de 3 Å suivant l'axe des y. Ceci correspond à une réduction de l'ordre de 60°/₀ de l'énergie d'association B de l'excimère dans sa position privilégiée où l'interaction entre deux monomères est maximale.

b) Influence de la rotation autour de l'axe Oz d'un monomère par rapport à l'autre. (Figure 3",p.IV 6)

L'interaction de transfert d'exciton dans ce cas est proportionnel-le à $\cos\theta$. La rotation entraine ainsi une diminution de l'énergie d'association B mais celle-ci est plus faible par rapport à celle du cas précédent car l'énergie de Coulomb ne change pratiquement pas.Effective-ment les calculs de F.L.Minn et coll. donnent une variation de l'ordre de 800 cm^{-1} (0,1 eV) pour une rotation de 45°.

3) Remarques.

a) A cause de la solvatation des ions (l'écl se produit en solution) la géométrie de l'excimère en écl s'écarte probablement de la structure "sandwich" trouvée en phase cristalline,par conséquent son énergie d'asso-ciation B est inférieure à celle de l'excimère en phase cristalline. Ceci explique,pour une même substance,le décalage vers le bleu du spectre écl par rapport à celui de l'excimère cristallin

b) L'hypothèse de notre modèle théorique suivant laquelle l'état initial de la super -molécule (M^+-M^-) résultant de l'association des 2 ions de signes contraires est dans un état singulet excité ($^1(M-M)^*$) peut être expliquée par le raisonnement suivant :

En physique moléculaire on démontre (*) que dans une molécule quand un groupe est faiblement accepteur sur l'état fondamental (Comme N dans l'acridine: sa charge q_o à l'état fondamental est légèrement sup--érieure à l'unité) il devient beaucoup plus accepteur sur le premier état singulet excité (la charge de N dans l'acridine devient $q_1 > q_o$). De même si un groupe est faiblement donneur (comme OH dans β-naphtol) sur l'état fondamental il devient plus donneur sur le 1er état singulet excité.

L'hypothèse précédente peut être considérée comme la réciproque de cette propriété générale à savoir l'association entre un monomère fortement donneur (M^-) avec un monomère fortement accepteur (M^+) conduit à un dimère à l'état singulet excité qu'on appelle excimère .

(*) " Théorie quantique de la liaison chimique" par R.Daudel,Ed.Presse Universitaires de France ,1971,p.141

C O N C L U S I O N

La contribution que l'on pense avoir apportée à l'étude de l'électro chimioluminescence des substances organiques concerne les points suivants :

- Distinction entre le phénomène principal et les phénomènes secon--daires de natures différentes que l'on a souvent confondus dans la littéra - ture sur l'écl. Ceci explique en partie les controverses sur les résultats expérimentaux et la contradiction des diverses interprétations constatées dans les publications sur ce sujet.

- Explication de la forme et du retard de l'impulsion lumineuse par l'étude de la cinétique du phénomène. On montre que si la forme de l'impulsion lumineuse peut être expliquée assez facilement par la diffusion en solution de deux "paquets" d'ions de signes contraires, l'origine du retard doit être recherchée dans la double couche de l'électrode,et on a proposé un modèle simple pour expliquer les résultats expérimentaux.

- L'étude comparée des spectres de l'écl et de la fluorescence fournit un critère de classement des corps en trois familles dont seules les deux premières sont, à notre avis, propres à l'écl. La troisième fait inter--venir des réactions chimiques et entre, par conséquent plutôt dans la chimio- luminescence.

- Mise en évidence des phénomènes de transfert d'excitation non usue dans les mélanges à deux corps luminescents et que l'on attribue aux transfert d'excitation des excimères d'un corps aux monomères d'un autre.

- Etude de l'écl d'une nouvelle catégorie de substances : les colo - -rants usuels des lasers liquides à molécules fluorescentes.

- Par les relevés de potentiels d'oxydo-réduction électrochimiques et l'étude bibliographique des corrélations entre les processus électrochi--miques et photophysiques on souligne les limites des connaissances actuelles et on déduit un critère électrochimique simple de distinction entre les deux premières familles de corps classés précédemment. On montre ensuite que la différence entre le potentiel d'oxydation et le potentiel de réduction d'un corps ($\Delta E_{1/2}$) représente, en première approximation, l'énergie dont dispose le couple d'ions (M^-, M^+) avant l'interaction.

- Etude théorique d'un modèle quantique permettant de préciser le mécanisme d'annihilation entre deux ions de signes contraires d'une même substance. Ce modèle suppose qu'au moment du transfert d'électron les deux ions M^+ et M^- forment un excimère de transfert de charge et de transfert d'exciton; avec ce modèle on étudie les diverses transitions radiatives possibles à par --tir de l'état excité initial. Il permet notamment de rendre-compte de l'intensité et du spectre des corps aromatiques simples.

Au terme de ce travail nous pensons avoir acquis une certaine compréhension du phénomène principal de l'écl. Nous tenterons ci-dessous de faire quelques remarques d'ordre général que nous a suggéré ce phénomène.

- Du point de vue théorique, l'écl est probablement une propriété générale de nombreuses substances organiques. Avec les progrès de la polarogra--phie, l'oxydation et la réduction électrochimiques étendent leur domaine d'application à des familles de corps de plus en plus complexes. Ce qui montre que de très nombreux corps organiques sont susceptibles de former par voie électrochimique des anions et des cations stables. L'annihilation de ces ions peut conduire donc à une émission lumineuse qui est l'écl. Ce phénomène n'est pas étonnant et constitue, à notre avis, un aspect complémentaire des phéno --mènes plus classiques, connus sous le nom de complexes de transfert de charge et d'excimères des molécules organiques. Le modèle théorique que nous avons proposé est très proche de celui utilisé dans la théorie des excimères en photo luminescence. Si ces théories sont correctes, on devra pouvoir les intégrer dans une théorie plus générale englobant ces deux phénomènes :

Excitation optique $h\nu$ $\Longrightarrow$ $M^* + M \longrightarrow (M\text{-}M)^* \longrightarrow M + M + h\nu_{excimère}$

Excitation électrochimique $E^{ox}_{1/2}$, $E^{red}_{1/2}$ $\Longrightarrow$ $M^+ + M^- \longrightarrow (M\text{-}M)^* \longrightarrow M + M + h\nu_{écl}$

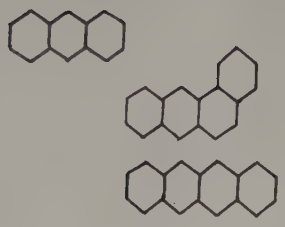
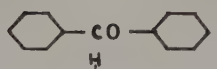
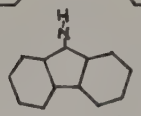
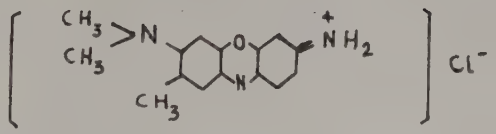
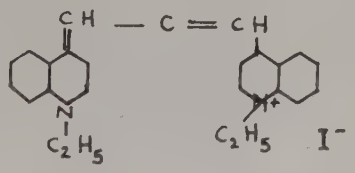
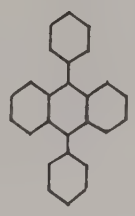
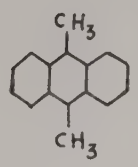
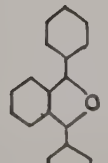
D'autre part, par son mécanisme, l'écl fournit des données expéri--mentales intéressantes qui contribueraient certainement à l'élaboration des corrélations théoriques entre les processus électrochimiques et photophysiques qui n'existe pas actuellement

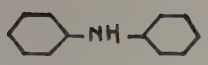
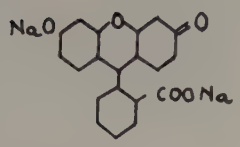
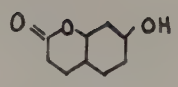
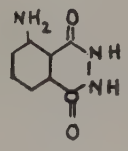
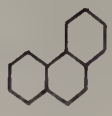
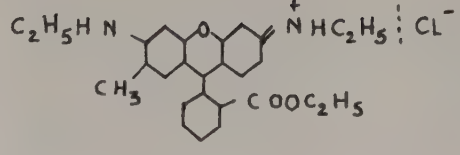
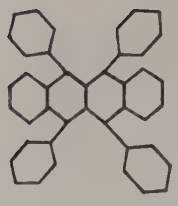
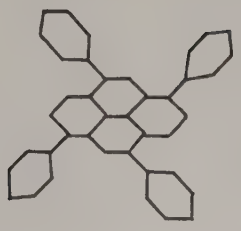
- Du point de vue pratique, l'écl est un phénomène de faible intensité et de durée de fonctionnement très limitée, et dont les conditions d'obtention sont assez restrictives . Ce qui exclue à l'heure actuelle son utilisation dans les applications pratiques. Au début certaines applications avaient été envisa--gées par exemple : - visualisation sous faible tension

- méthode d'analyse utilisant la proportionnalité de l'intensité lumineuse et de la concentration du corps actif.

Cependant de nombreuses obstacles doivent être encore surmontées et à notre avis l'écl présente plus d'intérêt théorique que pratique.

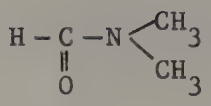
A N N E X E

a) Substance fluorescente	Structure	Abréviation
Anthracène $C_{14}H_{10}$		A
1,2 Benzanthracène $C_{18}H_{12}$		1,2 BA
2,3 Benzanthracène $C_{18}H_{12}$ (ou tétracène)		2,3 BA
Benzophénone $(C_6H_5)_2CO$		BE
Carbazole $C_{12}H_9N$		CA
Chrysène $C_{18}H_{12}$		CH
Coronène $C_{24}H_{12}$		CO
Crésyl violet		Cr
Cryptocyanine		Cryp
9,10 Diphénylanthracène $C_{14}H_8(C_6H_5)_2$		DPA
9,10 Diméthylanthracène $C_{14}H_8(CH_3)_2$		DMA
9,10 Diphénylisobenzofuran		DPI

Diphénylamine $C_{12}H_{10}NH$		———
Fluorescéine disodium		NaFl
7 Hydroxycoumarine		7Hy
Luminol		LH_2
Phénanthrène $C_{14}H_{10}$		PH
Pérylène $C_{20}H_{12}$		PE
Pyrène		PY
Rhodamine 6G		Rh 6G
Rubrène		RU
Tétraphénylpyrène		TPY

b) Solvant

Acétone	$CH_3CO\ CH_3$	———
Acétonitrile	CH_3CN	AN
Benzonitrile	C_6H_5CN	BN

Diméthylformamide		DMF
Ethanol	C_2H_5OH	EtOH
Méthanol	CH_3OH	MéOH
Tétrahydrofurane	C_4H_8O	—

c) Electrolyte de base

Bromure de tétraéthylammonium	$(C_2H_5)_4NBr$	BrTEA
Bromure de tétrabutylammonium	$(CH_3(CH_2)_3)_4N\ Br$	BrTBuA
Chlorure de tétraéthylammonium		ClTEA
Chlorure de tétrabutylammonium		ClTBuA
Perchlorate de tétraéthylammonium		PTEA
Perchlorate de tétrabutylammonium		PTBA
Perchlorate de sodium	$NaClO_4$	PNa

BIBLIOGRAPHIE

oooooo

Le premier chiffre indique le chapitre où l'ouvrage a été cité.

A. S.ANDERSON- J.Appl.Phys.,14,601 (1943)

(1) Y.ANGEL et R.SIGNORE - C.R.Acad.Sc.,266,870 (1968)

(2) Y.ANGEL et R.SIGNORE - C.R.Acad.Sc.,267,230 (1968)

(4) T.AZUMI,A.T.ARMSTRONG et S.P.Mc GLYNN - J.Chem.Phys.,41,3839 (1964)

(4) T.AZUMI et S.P.Mc GLYNN - J.Chem.Phys.,41,3131 (1964)

(4) T.AZUMI et S.P.Mc GLYNN - J.Chem.Phys.,42,1675 (1965)

B. (1) A.BARD et M.E.POEVER - Electroanalytical chemistry,Vol.2,Marcel Dekker édition 1967.

(2) A.BARD,K.S.V SANTHANAM,S.A.CRUSER et L.R.FAULKNER - Fluorescence,éd.par George.G.Guilbault,Marcel Dekker,1967

(3) R.S.BECKER et E.CHEN - J.Chem.Phys.,45,2403 (1966)

A.BERNANOSE,T.H.BREMER etP.GOLFINGER - Bull.Soc.Chim.Belge,56,269 (1947)

(3) I.BERGMAN - Trans.Faraday Soc.,50,829 (1945)

(4) J.B.BIRKS - Progress in reaction kinetics.Vol.5 (1970)

(2) J.B.BIRKS - Photophysics of aromatic molecules. Willey Intersc. (1970)

F.BRAUN - Ann.Physik.Chem.,65,361 (1898)

C. (1) E.A.CHANDROSS et F.I.SONNTAG - J.Am.Chem.Soc.,86,3179 (1964)

(2) E.A.CHANDROSS,J.W.LONGWORTH et R.E.VISCO - J.Am.Chem.Soc.,87,3259 (1965)

(2) E.A.CHANDROSS et F.I.SONNTAG -J.Am.Chem.Soc.,88,1089 (1966)

(2) E.A.CHANDROSS et R.E.VISCO - J.Ph.Chem.,72, 378 (1968)

(1&2) J.CHANG,D.M.HERCULES,D.K.ROE - Electrochem.Acta,13,1197 (1968)

(4) CHEN-HANSON TING - Chem.Phys.Lett.,1,335 (1967)

(2) S.A.CRUSER et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,91,267 (1969)

D. DUFFORD,NIGHTINGALE et GODDUM - J.Am.Chem.Soc.,49,1858 (1957)

F. (1) S.W.FELBERG - J.Am.Chem.Soc.,88,390 (1966)

(1) S.W.FELDBERG - J.Ph.Chem.,70,3928 (1966)

(4) L.R.FAULKNER et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,90,6284 (1968)

F. (4) L.R.FAULKNER et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,91,6495 (1969)
& 91,6497 (1969)
(2) T.H.FÖRSTER - Disc.Faraday Soc.,27,7 (1959)
(1) D.J.FREED et L.R.FAULKNER - J.Am.Chem.Soc.,93,2097 (1971)
& 93,3565 (1971)

H. N.HARVEY - J.Gen.Physiol.,5,275 (1923)
N.HARVEY - J.Phys.Chem.,33 (1929) et références
(1) D.M.HERCULES - Science ,145,808 (1964)
(1&2) D.M.HERCULES,R.L.LANSBURY et D.K.ROE -J.Am.Chem.Soc.,88,4578 (1966)
(1) D.M.HERCULES et F.E.LYTLE - J.Am.Chem.Soc.,88,4745 (1966)
(3) G.J.HOYTINK,A.C.ATEN et C.BUTHKER - Trans.Faraday Soc.,55,324 (1958)
(3) G.J.HOYTINK - Advances in electrochemistry and electrochemicalengineering
Vol.7 éd.par Delahay et Tobiais,Interscience (1970)
(3&4) G.J.HOYTINK - Electrochimica Acta , Vol.13,14(1968)

K. (1) T.KUWANA ,B.EPSTEIN et E.T.SEO -J.Phys.Chem.,67,2243 (1963)
(2) A.KEARNWELL et F.WILKINSON - Transfer and storage of energy by molecules
Vol.1,éd par G.M.Burett,Willey-Intersc.(1969)
T.KUWANA - Electroanalytical chemistry,Vol.1,éd.par A.Bard,Marcel Dekker(1966)
(4) KRONIJNENBERG - Thèse de doctorat,Université d'Amsterdam (1963)

L. LEMON - Science 47,170 (1918)
(3) H.LUND - Acta Chem.Scand.,11,1323 (1957)

M. (3) L.S.MARCOUX,J.M.FRITSCH et R.A.ADAMS - J.Am.Chem.Soc.,89,5766 (1967)
(3) R.A.MARCUS -J.Chem.Phys.,43,2654 (1965) et références
(1) D.L.MARICLE,A.ZWEIG,A.H.MAURER et J.S.BRINEN - Electrochimica Acta,Vol.13
1209 (1968)
(1) D.M.MOHILNER - Electroanalytical Chemistry,Vol.1,éd.par A.Bard,Marcel Dekker
(1966)
(4) F.L.MINN,J.P.PINION et N.FILIPESCU - J.Phys.Chem.,75,N°12 (1971)
(4) R.S.MULLIKEN - J.Am.Chem.Soc.,79,4389 (1957)
(4) J.N.MURRELL - Mol.Phys.,3,319 (1960)
(4) J.N.MURRELL et J.TANAKA - J.Mol.Phys.,7,363 (1964)
(3) B.J.Mc CLELLAND - Trans.Faraday Soc.,57,Part 2,183 (1961)

M. (2) J.T.MALOY,K.B.PRATER et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,93,5959 (1971)
(2) J.T.MALOY et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,93,5968 (1971)

P. (4) R.PARISER et R.G.PARR - J.Chem.Phys.,21,466 (1953)
(2) C.A.PARKER - J.Phys.Chem., (1968)
(2) C.A.PARKER - Photoluminescence of solutions,Elsevier 1968
(2) C.A.PARKER et G.D.SHORT - Trans.Faraday Soc.,63,2618 (1967)
(4) R.G.PARR et CRAWFORD - J.Chem.Phys.,16,1049 (1948)
(2) J.PHELPS,K.S.V SANTHANAM et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,89,1752 (1967)
(1) V.A.Pleskov - Sur les électrodes de référence en milieu non acqueux,voir l'article de J.N.Butler dans "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering " Vol.7,éd.par Delahay et Tobiais, Interscience.
(3) M.E.POEVER - Electochimica Acta,Vol.13,1083 (1968)
(3) M.E.POEVER - Electroanalytical chemistry,Vol.2,éd.par A.Bard,Marcel Dekker, 1967
(4) J.A.POPLE et N.S.HUSH - Trans.Faraday Soc.,51,600 (1955)
(4) B.PULLMAN et A.PULLMAN - Les théories électroniques de la chimie organique Masson (1952)
(3) E.S.PYSH et YANG - J.Org.Chem.,85,2124 (1963)

S. (4) L.SALEM - The molecular orbital theory of conjugated systems,W.A.Benjamin éd.1966
(2) M.SANO et F.EGUSA - Bull.Chem.of Japan.,41,6,1490 (1968)
(1&2) K.S.V SANTHANAM et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,87,5-Janvier 1965
(3) K.S.V SANTHANAM et A.BARD - J.Am.Chem.Soc.,88,2669 (1966)
R.SIGNORE - Thèse,Université de Paris Juillet 1969
(1) R.SIGNORE,VU THIEN HAN et R.ZIMMERMANN -C.R.Acad.Sc.,268,571 (1969)
(1) R.SIGNORE - C.R.Acad.Sc., 268,763 (1969)
(4) B.STEVENS et J.TANAKA - Spectrochimica Acta,18,439 (1962)
SLUGINOV - J.Phys.Théo.and Appl.,3,465 (1884)
(4) H.SUZUKI - Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules. Acad.Press 1967

T. (4) C.TANAKA,J.TANAKA,E.HUTTON et B.STEVENS - Nature,198,1192 (1963)

V. (1) R.E.VISCO et E.A.CHANDROSS - J.Am.Chem.Soc.,86,5350 (1964)

V. V.VOJIR - Coll.Czech.Chem.Com.,19,862 (1954)

(1) VU THIEN HAN - C.R.Acad.Sc.,272,1318 (1971)

(2) VU THIEN HAN - C.R.Acad.Sc.,273,777 (1971)

VU THIEN HAN - C.R.Acad.Sc.,274,266 (1972)

Z. (1) A.ZWEIG,D.L.MARICLE,J.S.BRINEN et MAURER - J.Am.Chem.Soc.,89,473 (1967)

(3) A.ZWEIG,A.H.MAURER et B.G.ROBERTS - J.Organic.Chem.,32,1322 (1967)

(1) A.ZWEIG,G.METZLER,A.MAURER et B.G.ROBERTS -J.Am.Chem.Soc.,89,4091 (1967)

(4) A.ZWEIG,D.L.MARICLE - J.Am.Chem.Soc.,72,N° 1 (1968)

(4) A.ZWEIG,A.K.HOFFMAN,D.L.MARICLE et ARTHUR - J.Am.Chem.Soc.,90,261 (1968)

TABLE DE MATIERES

°°°°°°°°°

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Les problèmes électrochimiques et la cinétique de la luminescence

I.A Problèmes électrochimiques

1. Cellule électrochimioluminescente (écl)
2. Différents cas d'obtention de l'émission lumineuse dans les solutions écl.
3. Précautions expérimentales

I.B Etude de la cinétique de la luminescence

1. Dispositif expérimental
2. Caractéristiques de l'impulsion lumineuse sous l'excitation électrique de forme rectangulaire.
3. Interprétation par les lois de la diffusion de la forme de l'impulsion lumineuse.
4. Etude du retard de l'impulsion lumineuse.
5. Origine du retard.

I.C. Phénomènes particuliers.

CHAPITRE II

Intensité et spectre de la lumière émise.

II.A. Technique expérimentale

II.B. Solution ne contenant qu'un seul corps luminescent

1. Variation de l'intensité de l'écl en fonction de différents paramètres.
2. Spectre de la lumière émise

Distinction en trois familles de corps écl

II.C. Solution contenant deux corps luminescents

1. Rappels des résultats antérieurs
2. Intensité et spectre
3. Etude de la fluorescence des mélanges
4. Interprétation.

CHAPITRE III

Corrélations entre les processus électrochimiques et photophysiques

III.A. Potentiels d'oxydo-réduction

1. Potentiel de réduction
2. Potentiel d'oxydation

III.B. Corrélations expérimentales

III.C. Application à l'écl.

CHAPITRE IV

Essai d'interprétation théorique de l'écl.

IV.A. Choix du modèle et de la méthode de calcul

IV.B. Propriétés et énergies du dimère excité $(M^{-}-M^{+})$ (excimère)

1. Calculs formels
2. Applications numériques

IV C. Interprétations des résultats expérimentaux de l'écl.

CONCLUSION

ANNEXE

Structure et abréviations des corps utilisés